

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有權機關
國際事務局



A standard linear barcode is located at the bottom of the page, spanning most of the width. It is used for document tracking and identification.

(43) 国際公開日
2004年8月12日 (12.08.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/068513 A1

(51) 國際特許分類: H01F 1/04, 1/08, 41/02, C22C 38/00, B22F 1/00, C21D 6/00

(21) 國際出願番号: PCT/JP2004/000750

(22) 國際出願日: 2004 年 1 月 28 日 (28.01.2004)

(25) 國際出願の言語: 日本語

(26) 國際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願2003-019446	2003 年 1 月 28 日 (28.01.2003)	JP
特願2003-026077	2003 年 2 月 3 日 (03.02.2003)	JP
特願2003-092892	2003 年 3 月 28 日 (28.03.2003)	JP
特願 2003-421463	2003 年 12 月 18 日 (18.12.2003)	JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): TDK 株式会社 (TDK CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目 13 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 坂本 篤司 (SAKAMOTO, Atsushi) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目 13 番 1 号 TDK 株式会社内 Tokyo (JP). 中根 誠 (NAKANE, Makoto) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目 13 番 1 号 TDK 株式会社内 Tokyo (JP). 中村 英樹 (NAKAMURA, Hideki) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目 13 番 1 号 TDK 株式会社内 Tokyo (JP). 福野 亮 (FUKUNO, Akira) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目 13 番 1 号 TDK 株式会社内 Tokyo (JP).

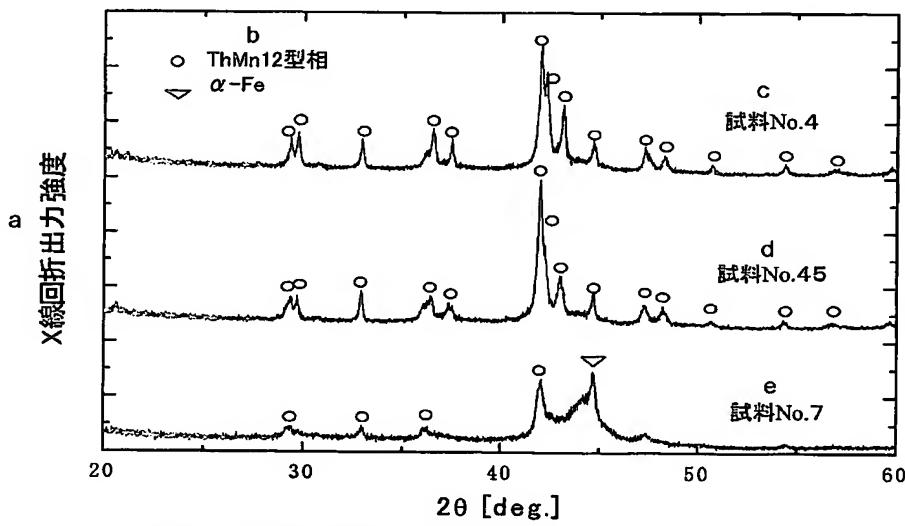
(74) 代理人: 大場 充 (OBA, Mitsuru); 〒1010032 東京都千代田区岩本町 1 丁目 4 番 3 号 KMビル 8 階大場國際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,

〔統葉有〕

(54) Title: HARD MAGNETIC COMPOSITION, PERMANENT MAGNET POWDER, METHOD FOR PERMANENT MAGNET POWDER, AND BONDED MAGNET

(54) 発明の名称: 硬質磁性組成物、永久磁石粉末、永久磁石粉末の製造方法、ボンド磁石



a...X-RAY DIFFRACTION OUTPUT INTENSITY d...SAMPLE No. 45
b...ThMn₁₂ TYPE PHASE e...SAMPLE No. 7
c...SAMPLE No. 4

(57) Abstract: A hard magnetic composition which is represented by a general formula: $R(Fe_{100-y-w}Co_xTi_z)_{x}Si_zA_v$, wherein R is at least one element selected from rare earth metals including Y, and Nd accounts for 50 mole % or more of R, and A is N and/or C, and wherein with respect to the mole ratios in the general formula, x is 10 to 12.5, y is $(8.3 - 1.7 \times z)$ to 12.3, z is 0.1 to 2.3, v is 0.1 to 3, and w is 0 to 30, and wherein $(Fe + Co + Ti + Si)/R > 12$ is satisfied. The hard magnetic composition comprises a single phase structure of a phase having a $ThMn_{12}$ type crystal structure.

〔繞葉有〕



DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 國際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ヨーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH,

(57) 要約: 一般式 $R_{(Fe_{100-y-w}Co_wTi_y)}_xSi_zA_v$ (一般式中、Rは希土類元素から選択される少なくとも1種の元素(但し希土類元素はYを含む概念である)であるとともにRの50モル%以上がNd、AはN及び/又はC)からなり、一般式のモル比が、 $x = 10 \sim 12.5$ 、 $y = (8.3 \sim 1.7 \times z) \sim 12.3$ 、 $z = 0.1 \sim 2.3$ 、 $v = 0.1 \sim 3$ 、 $w = 0 \sim 30$ であるとともに、 $(Fe + Co + Ti + Si) / R > 12$ を満足させることにより、 $ThMn_{12}$ 相の単相組織を得ることができる。

明細書

硬質磁性組成物、永久磁石粉末、永久磁石粉末の製造方法、ボンド磁石

5 技術分野

本発明は、スピーカやモータなど磁界を必要とする機器に用いられる永久磁石用材料として好適な硬質磁性組成物に関する。また本発明は、永久磁石用材料、特にボンド磁石用材料として好適な磁石粉末、及びその製造方法に関する。

10 背景技術

希土類磁石の中でもR-T-B系希土類永久磁石は、磁気特性に優れていること、主成分であるNdが資源的に豊富で比較的安価であることから、スピーカやモータなどの電気機器各種用途に用いられている。

ところが、近年、電気機器の小型化の要求が一層高まってきており、新しい15 永久磁石材料の開発が進められている。

そのなかで、体心正方晶もしくはThMn₁₂型結晶構造を有する希土類一鉄系磁石材料が、例えば特開昭63-273303号公報、特開平4-241402号公報、特開平5-65603号公報及び特開2000-114017号公報に報告されている。

20 特開昭63-273303号公報は、式R_xT_yA_zFe_aCo_b（式中RはYを含む希土類元素、AはB、C、Al、Si、P、Ga、Ge、Sn、S、Nの各々1種以上であり、重量百分率でxは12～30%、yは4～10%、zは0.1～8%、aは5.5～8.5%、bは3.4%以下である）で示される希土類永久磁石を開示している。特開昭63-273303号公報において、A元素は、原子間に入りFe間距離を好ましい方向に変化させるものであることが述べられている。

特開平4-241402号公報は、式R_xMyA_zFe_{100-x-y-z}（式中RはYを含む希土類元素から選択された少なくとも1種の元素、MはS

i, Cr, V, Mo, W, Ti, Zr, Hf 及び Al から選択された少なくとも 1 種の元素、A は N 及び C から選択された少なくとも 1 種の元素) である永久磁石を開示している。この永久磁石は、原子%で x が 4 ~ 20 %、y が 20 % 以下、z が 0.001 ~ 1.6 % である) で示され、ThMn₁₂ 型結晶構造を有する相を主相とする。また特開平 4-241402 号公報には、M 元素 (Si, Ti 等) を添加することにより、安定した ThMn₁₂ 型の結晶構造を有する希土類鉄系の正方晶化合物を形成できることが開示されている。特開平 4-241402 号公報には、A 元素 (C, N) はキュリー温度の向上に有効であることが開示されている。

特開平 5-65603 号公報は、R を Y, Th 及びすべてのランタノイド元素からなる群の中から選ばれた 1 種又は 2 種以上の元素の組合せ、X を N (窒素) もしくは B (硼素) もしくは C (炭素) 又はこれらの元素の組合せとするととき、原子百分率で、R : 3 ~ 30 %、X : 0.3 ~ 50 % を含み、残部が実質的に Fe からなる鉄-希土類系永久磁石材料を開示している。この磁石材料は、体心正方晶構造を有する相を主相とする。また特開平 5-65603 号公報は、Fe の一部を M 元素 (Ti, Cr, V, Zr, Nb, Al, Mo, Mn, Hf, Ta, W, Mg, Si, Sn, Ge, Ga からなる群の中から選ばれた 1 種又は 2 種以上の元素の組合せ) で置換することにより、原子百分率で、M : 0.5 ~ 30 % を含むようにすることもさらに提案している。特開平 5-65603 号公報において、M 元素は体心正方晶構造を生成する上で大きな効果を有する元素と位置付けられている。

また、特開 2000-114017 号公報は、一般式 $(R_{1-u}M_u)(Fe_{1-v-w}Co_vT_w)_x A_y$ (式中の R, M, T, A は、それぞれ R : Y を含む希土類元素から選ばれる少なくとも 1 つの元素、M : Ti, Nb から選ばれる少なくとも 1 つの元素、T : Ni, Cu, Sn, V, Ta, Cr, Mo, W, Mn から選ばれる少なくとも 1 つの元素、A : Si, Ge, Al, Ga から選ばれる少なくとも 1 つの元素であり、u, v, w, x 及び y は、それぞれ 0.1 ≤ u ≤ 0.7, 0 ≤ v ≤ 0.8, 0 ≤ w ≤ 0.1, 5 ≤ x ≤ 12, 0.1 ≤

$y \leq 1.5$ 、である) にて表わされる永久磁石材料を開示している。この永久磁石材料は、主たる硬磁性相が T_hMn_{12} 型結晶構造を有する。特開 2000-114017 号公報では、M元素でR元素を置換することにより、 T_hMn_1 ₂型結晶構造を有する相(以下、「 T_hMn_{12} 相」ということがある)を安定化する元素である Si, Geなどの量を低減できることが述べられている。

希土類永久磁石には、高い磁気特性が要求される一方、低コストであることとも要求される。希土類永久磁石を構成する希土類元素の中で、NdはSmに比べて安価であることから、高価なSmと比べて安価なNdが希土類元素の主体をなすことが望ましい。ところが、Ndを用いると T_hMn_{12} 相の生成が困難であり、その作製に高温かつ長時間の熱処理を必要とする。例えば、前述の特開平5-65603号公報においては 900°C で 7 日間の焼鈍を施しており、また、特開平4-241402号公報、特開2000-114017号公報においては一部の例外を除いて希土類元素として Smのみを用いている。

そこで本発明は、希土類元素として Nd を用いた場合でも T_hMn_{12} 相を容易に生成することのできる硬質磁性組成物、永久磁石粉末等の提供を課題とする。

発明の開示

本発明者は、所定量の Ti, Si を同時に添加することにより希土類元素として Nd を用いた場合においても T_hMn_{12} 型結晶構造を有する相が容易に生成されることを知見した。また所定量の Ti, Si を同時に添加して得られた化合物にさらに N 及び/又は C を添加することで永久磁石用の硬質磁性組成物として十分な磁気特性が得られることを知見した。

本発明は以上の知見に基づいてなされたものであり、一般式 $R (Fe_{100-y-w}Co_wTi_y)_{x}Si_zA_v$ (一般式中、Rは希土類元素から選択される少なくとも 1 種の元素(但し希土類元素は Y を含む概念である)であるとともに R の 50 モル%以上が Nd、A は N 及び/又は C)、前記一般式のモル比が、 $x = 1.0 \sim 1.2, y = (8.3 - 1.7 \times z) \sim 1.2, z = 0.1 \sim 2.3, v$

= 0. 1 ~ 3, w = 0 ~ 30 であるとともに、(Fe + Co + Ti + Si) / R > 12 を満足することを特徴とする硬質磁性組成物である。

また、本発明者は、Rの一部をZr及び/又はHfで置換することにより、より高い飽和磁化を示す硬質磁性組成物を得ることができることを知見した。

5 この場合には、一般式: $R_{1_{1-u}}R_{2_u}(Fe_{100-y-w}Co_wTi_y)_{x}Si_zA_v$
(一般式中、R1は希土類元素から選択される少なくとも1種の元素(但し希土類元素はYを含む概念である)であるとともにR1の50モル%以上がNd、R2はZr及び/又はHf、AはN及び/又はC)とし、かつ一般式のモル比が、u = 0.18以下、y = 4.5 ~ 12.3、x = 11 ~ 12.8、z = 0.1 ~ 2.3、v = 0.1 ~ 3、w = 0 ~ 30 であるとともに、(Fe + Co + Ti + Si) / (R1 + R2) > 12 を満足するように硬質磁性組成物の組成を設定すればよい。

飽和磁化の向上という効果を享受するために、R2元素(Zr及び/又はHf)の量(u)は0.04 ~ 0.06とすることが望ましい。

15 Rの一部をZr及び/又はHfで置換した場合にも、硬質磁性組成物を実質的に硬質磁性相の単相組織から構成されるものとすことができる、またこの硬質磁性相をThMn₁₂型結晶構造とすることができる。なお、本明細書において、Rの一部をZr及び/又はHfで置換することを「Zr (Hf) 置換」ということがある。

20 Zr (Hf) 置換の有無を問わず、本発明の硬質磁性組成物は、Rの70モル%以上がNdである場合であっても、硬質磁性相の単相組織を得ることができ、また、この単相組織をThMn₁₂型結晶構造を有する相とすることもできる。

本発明の硬質組成物において、AはNであることが望ましい。

25 また、Zr (Hf) 置換の有無を問わず、xは11 ~ 12.5、zは0.2 ~ 2.0、vは0.5 ~ 2.5、wは10 ~ 25 であることが望ましい。

以上の本発明によれば、R-Ti-Fe-Si-A化合物又はR-Ti-Fe-Co-Si-A化合物(一般式中、Rは希土類元素から選択される少なく

とも 1 種の元素（但し希土類元素は Y を含む概念である）であるとともに R の 80 モル% 以上が Nd、A は N 及び / 又は C）からなり、硬質磁性相の単相組織から構成され、飽和磁化 (σ_s) が 120 emu/g 以上、異方性磁界 (H_A) が 30 kOe 以上である硬質磁性組成物を得ることができる。この硬質磁性組成物は、前記 R の 80 モル% 以上を Nd で占めるため、永久磁石を得る上で、コスト的な優位性を有している。

ここで、この単相組織を ThMn₁₂ 型結晶構造を有する相とすることができる。

本発明の硬質磁性組成物は、異方性磁界 (H_A) が 40 kOe 以上、飽和磁化 (σ_s) が 130 emu/g 以上という優れた磁気特性を示すこともできる。

さて、永久磁石の製造コスト低減という観点から、Nd を用いた場合にも高温かつ長時間の熱処理を要しないことが望まれる。このため、本発明者は R (R は希土類元素から選択される少なくとも 1 種の元素（但し希土類元素は Y を含む概念である）) と T (Fe と Ti を必須とする遷移金属元素) からなり、R と T のモル比が 1 : 12 近傍の組成を有する金属間化合物について検討を行った。その結果、Si が侵入型元素として存在する場合に、高温かつ長時間の熱処理を施すことなく、高い飽和磁化及び異方性磁界が得られる。さらに、N が侵入型元素として存在する場合には、飽和磁化及び異方性磁界がともにさらに向上することを知見した。

また本発明者は上述した検討過程において、Si と N は侵入型元素である点で共通するものの、侵入による結晶格子へ与える影響に差異があることを確認した。詳しくは後述するが、Si は結晶格子を収縮させる作用を有し、特に結晶格子の a 軸を収縮させる。これに対し、N は結晶格子を等方的に膨張させる作用を有している。その結果、従来知られている ASTM (American Society For Testing and Materials) に基づく ThMn₁₂ 型化合物の結晶格子の c 軸と a 軸の軸比 (以下、c/a と記す) よりも、本発明者による新たな金属間化合物の c/a は大きな値を有している。なお、ASTM に基づく ThMn₁₂ 型化合物の c/a は 0.558 である。

以上の知見に基づく本発明は、RとT（RはYを含む希土類元素の1種又は2種以上、TはFe及びTiを必須とする遷移金属元素）のモル比が1:1.2近傍である金属間化合物の単相組織からなり、Si及びA（AはN及びCの1種又は2種）が侵入型元素として前記金属間化合物の結晶の格子間に存在することを特徴とする硬質磁性組成物を提供する。

本発明の硬質磁性組成物において、RとTのモル比が1:1.0～1:1.2.5であることが望ましい。

本発明でいうところのThMn₁₂型結晶構造とは、X線回折においてThMn₁₂型結晶構造と同定できるものをいう。但し、ASTMで規定されているThMn₁₂型化合物とは、c/aの値が異なる。すなわち、本発明の硬質磁性組成物において、前記金属間化合物における結晶格子のc軸の格子定数及びa軸の格子定数の比をc₁/a₁とし、ASTM (American Society For Testing and Materials)に基づくThMn₁₂型化合物における結晶格子のc軸の格子定数及びa軸の格子定数の比をc₂/a₂ (c₂/a₂ = 0.558) とすると、c₁/a₁ > c₂/a₂ とすることができる。このとき、Siが結晶格子を異方的に収縮させ、かつAが結晶格子を等方的に膨張させることによりc₁/a₁ > c₂/a₂を得ることができる。

ところで、従来からボンド磁石等に用いられる永久磁石粉末としてはSmCo磁石粉末やNdFeB磁石粉末が知られている。コストの低減の観点から、高価なSmと比べて安価なNdが希土類元素の主体をなすことが望ましい。このため、Nd₂Fe₁₄B₁相を有する磁石粉末が広く用いられてきたが、より安価な磁石粉末が望まれている。

こうした磁石粉末を得るために、本発明者は様々な検討を行った。その結果、上述した本発明の硬質磁性組成物の結晶組織を微細化することにより、永久磁石粉末として十分な保磁力を発現できることを知見した。すなわち、本発明の永久磁石粉末は、一般式R_x(Fe_{100-y-w}Co_wTi_y)_xSi_zA_v (一般式中、Rは希土類元素から選択される少なくとも1種の元素 (但し希土類元素はYを含む概念である) であるとともにRの50モル%以上がNd、AはN及び/又

はC) からなり、前記一般式のモル比が、 $x = 1.0 \sim 1.2$ 、 $y = (8.3 - 1.7 \times z) \sim 1.2$ 、 $z = 0.1 \sim 2.3$ 、 $v = 0.1 \sim 3$ 、 $w = 0 \sim 3.0$ であるとともに、 $(Fe + Co + Ti + Si) / R > 1.2$ を満足する組成を有し、平均結晶粒径が200nm以下である粒子の集合からなることを特徴とする。

本発明の永久磁石粉末において、粉末を構成する各粒子は $TbMn_{12}$ 型結晶構造を有する相を主相とし、特に実質的に $TbMn_{12}$ 型結晶構造を有する相の単相組織からなることが望ましい。

また本発明の永久磁石粉末において、Rの70モル%以上をNdが占める場合であっても実質的に $TbMn_{12}$ 型結晶構造を有する相の単相組織を得ることができる。このため、コスト低減に有利である。

本発明の永久磁石粉末は、上述のように、微細な結晶組織を有するところに特徴がある。そしてこのように微細な結晶組織は、急冷凝固処理されたアモルファス又は微細結晶質の粉末に対して所定の熱処理を施すことにより実現される。本発明の永久磁石粉末の製造方法では、まず平均粒径が一般式R ($Fe_{10}^{0-y-w}Co_wTi_y$)_xSi_z (一般式中、Rは希土類元素から選択される少なくとも1種の元素 (但し希土類元素はYを含む概念である) であるとともにRの50モル%以上がNd) からなり、前記一般式のモル比が、 $x = 1.0 \sim 1.2$ 、 $y = (8.3 - 1.7 \times z) \sim 1.2$ 、 $z = 0.1 \sim 2.3$ 、 $w = 0 \sim 3.0$ であるとともに、 $(Fe + Co + Ti + Si) / R > 1.2$ を満足する組成を有し、急冷凝固処理が施された粉末を作製する。次いで、この粉末を、不活性雰囲気中にて600～850℃の温度範囲で0.5～120hr保持する熱処理を施す。そして、熱処理が施された粉末に対して窒化処理又は炭化処理を施すのである。

本発明の永久磁石粉末の製造方法において、急冷凝固処理が施された粉末は、アモルファス相、アモルファス相と結晶相の混相又は結晶相のうち、いずれかの組織を呈する。この中では、次に行われる熱処理後の結晶粒径の制御の容易性からアモルファス相と結晶相の混相、特に結晶相がリッチな混相とすること

が望ましい。

本発明の永久磁石粉末の製造方法において、急冷凝固処理の具体的な方法は問わない。但し、生産性、冷却凝固後に安定して所望の組織が得られること等の理由により、単ロール法を適用することが望ましい。単ロール法を適用する

5 場合のロールの周速は 10 ~ 100 m/s とすることが望ましい。得たい合金の組成、溶湯を吐出するノズル孔径、ロール材質等の他の条件によっても若干の相違はあるものの、この範囲で急冷凝固処理された粉末は、アモルファス相、アモルファス相と結晶相の混相又は結晶相のいずれかの組織を呈することができる。

10 本発明の永久磁石粉末の製造方法において、急冷凝固処理が施された粉末に対して行う熱処理は、アモルファス相を結晶化するか、又は結晶相を構成する結晶粒子の粒径を調整するものとなる。

本発明により得られる永久磁石粉末を用いることにより、ボンド磁石を作製することができる。このボンド磁石は、永久磁石粉末と、永久磁石粉末を結合する樹脂相とを備えている。この永久磁石粉末を構成する結晶質の硬質磁性粒子は、一般式 $R (Fe_{100-y-w}Co_wTi_y)_{x}Si_zA_v$ (一般式中、Rは希土類元素から選択される少なくとも1種の元素 (但し希土類元素はYを含む概念である) であるとともにRの50モル%以上がNd、AはN及び/又はC) からなり、前記一般式のモル比が、 $x = 10 \sim 12.8$ 、 $y = (8.3 - 1.7 \times z) \sim 12.3$ 、 $z = 0.1 \sim 2.3$ 、 $v = 0.1 \sim 3$ 、 $w = 0 \sim 30$ であるとともに、 $(Fe + Co + Ti + Si) / R > 12$ の組成を満足することを特徴とする。

磁気特性の観点から、本発明のボンド磁石における硬質磁性粒子は、平均結晶粒径が 200 nm 以下であることが望ましい。

25

図面の簡単な説明

第1図は Nd_{(Ti_{8.2}Fe_{91.8})_{11.9}Si_z} 及び Nd_{(Ti_{8.2}Fe_{91.8})_{11.9}Si_zN_{1.5}} の組成を有する硬質磁性組成物における格子定数 (a軸、c軸}

及びc軸／a軸)とS i量(z)の関係を示すグラフ、第2図は第1実施例(実験例1)で得られた試料の組成、磁気特性、相構成を示す図表、第3図(a)はS i量と飽和磁化(σ_s)との関係を示すグラフ、第3図(b)はS i量と異方性磁界(H_A)との関係を示すグラフ、第4図は試料No. 4、7、45の5X線回折の結果を示すチャート、第5図は試料No. 4、7、33、45の熱磁気曲線、第6図は第1実施例(実験例2)で得られた試料の組成、磁気特性、相構成を示す図表、第7図(a)は(Fe+Ti)量と飽和磁化(σ_s)との関係を示すグラフ、第7図(b)は(Fe+Ti)量と異方性磁界(H_A)との関係を示すグラフ、第8図(a)は(Fe+Ti)量と飽和磁化(σ_s)との10関係を示すグラフ、第8図(b)は(Fe+Ti)量と異方性磁界(H_A)との関係を示すグラフ、第9図は第1実施例(実験例3)で得られた試料の組成、磁気特性、相構成を示す図表、第10図(a)はTi量と飽和磁化(σ_s)との関係を示すグラフ、第10図(b)はTi量と異方性磁界(H_A)との関係を示すグラフ、第11図(a)はTi量と飽和磁化(σ_s)との関係を示すグラフ、第11図(b)はTi量と異方性磁界(H_A)との関係を示すグラフ、第12図(a)はTi量と飽和磁化(σ_s)との関係を示すグラフ、第12図(b)はTi量と異方性磁界(H_A)との関係を示すグラフ、第13図は第1実施例(実験例4)で得られた試料の組成、磁気特性、相構成を示す図表、第14図(a)はN量と飽和磁化(σ_s)との関係を示すグラフ、第14図(b)はN量と異方性磁界(H_A)との関係を示すグラフ、第15図は第1実施例(実験例5)で得られた試料の組成、磁気特性、相構成を示す図表、第16図は第1実施例(実験例6)で得られた試料の組成、磁気特性、相構成を示す図表、第17図は第2実施例(実験例7)で得られた試料の組成、磁気特性、相構成を示す図表、第18図は試料No. 63、91、105のX線回折の結果を示すチャート、25第19図は α -Feのピークが生ずる回折角度近傍の拡大図、第20図は第2実施例(実験例8)で得られた試料の組成、磁気特性、相構成を示す図表、第21図は第2実施例(実験例9)で得られた試料の組成、磁気特性、相構成を示す図表、第22図は第2実施例(実験例10)で得られた試料の組成、磁気

特性、相構成を示す図表、第23図は第2実施例（実験例11）で得られた試料の組成、磁気特性、相構成を示す図表、第24図は第2実施例（実験例12）で得られた試料の組成、磁気特性、相構成を示す図表、第25図は第2実施例（実験例13）で得られた試料の組成、磁気特性、相構成を示す図表、第26図は第2実施例（実験例14）で得られた試料の組成、磁気特性、相構成を示す図表、第27図は第3実施例（実験例15）で得られた試料の組成、磁気特性、相構成を示す図表、第28図は第3実施例で得られた試料の熱磁気曲線、第29図は第3実施例（実験例16）で得られた試料の組成、磁気特性、相構成を示す図表、第30図は急冷凝固後のフレークについて、X線回折の結果を示すチャート、第31図は熱処理後の試料について、X線回折の結果を示すチャート、第32図はロール周速（V s）が25m/sで得られたフレークを熱処理した後の組織をTEMにより観察した結果を示す図、第33図はロール周速（V s）が75m/sで得られたフレークを熱処理した後の組織をTEMにより観察した結果を示す図、第34図は第4実施例（実験例17）において窒化処理後に磁気特性を測定した結果を示す図表、第35図は第4実施例（実験例18）において窒化処理後に磁気特性を測定した結果を示す図表である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の硬質磁性組成物、永久磁石粉末、永久磁石粉末の製造方法及びボンド磁石について、その最良の形態を含む実施の形態を説明する。

はじめに、本発明における各元素の限定理由を説明する。

[R（希土類元素）]

Rは高い磁気異方性を得るのに必須な元素である。硬質磁性相としてのThMn₁₂相を生成するためにはSmを用いるのが有利であるが、本発明ではコスト的なメリットを得るためにRの50モル%以上をNdで占めることとする。本発明はRの50モル%以上をNdで占めながらもThMn₁₂相を容易に生成することを可能とする。

但し、Ndのほかに他の希土類元素を含むことを本発明は許容する。その場

合、Y, La, Ce, Pr, Smから選択される少なくとも1種の元素をNdとともに含むことが好ましい。この中でPrはNdとほぼ同等の性質を示すことから、磁気特性においてもNdと同等の値が得られるため特に好ましい。

本発明によれば、Rに占めるNdの割合が70モル%以上、あるいは90モル%以上と高い場合であっても、硬質磁性相であるThMn₁₂相を主相、さらにはThMn₁₂相からなる単相組織を得ることができる。後述する実施例に示すように、本発明によれば、RがNdのみ、つまりRの100モル%をNdが占める場合であっても、硬質磁性相であるThMn₁₂相からなる単相組織を得ることができる。

10 [Si]

SiはTiと同時にR(Nd), Feに対し添加されると、硬質磁性相としてのThMn₁₂相の安定化に寄与する。このとき、SiはThMn₁₂相の格子間に侵入して結晶格子を縮小させる効果を持つ。Siの量が0.1未満(モル比、以下同様)にするとMn₂Th₁₇型結晶構造を有する相(以下、Mn₂Th₁₇相)が析出し、2.3を超えると α -Feが析出する傾向にある。したがって、本発明ではSiの量であるzを0.1~2.3の範囲とすることを推奨する。望ましいSi量(z)は0.2~2.0、さらに望ましいSi量(z)は0.2~1.0である。

なお、Siについては、Fe, Co, Ti, Rとの関係で(Feのモル比+Coのモル比+Tiのモル比+Siのモル比)/(Rのモル比) > 12を満足するように含まれることが望ましいが、この点については後述する。

[Ti]

TiはThMn₁₂相の生成に寄与する。具体的には、Feを所定量のTiによって置換することで、ThMn₁₂相の生成が容易となる。この効果を十分に得るためにには、Si量との関係でTi量(y)の下限を設定することが必要である。つまり、後述する実施例にて示すように、Ti量(y)が(8.3-1.7×z(Si量))未満になると α -Fe及びMn₂Th₁₇相が析出する。また、Ti量(y)が12.3を超えると飽和磁化の減少が著しくなる。したがって

本発明では、Ti量(y)を(8.3-1.7×Si量)～12.3とする。望ましいTi量(y)は(8.3-1.7×Si量)～12、より望ましいTi量(y)は(8.3-1.7×Si量)～10、より一層望ましいTi量(y)は(8.3-1.7×Si量)～9である。

5 また、Fe量とTi量の和(x)が、10未満では飽和磁化及び異方性磁界がともに低く、また、12.5を超えると α -Feが析出する。したがって、Fe量とTi量の和(x)を10～12.5とする。望ましいFe量とTi量の和(x)は11～12.5である。

[A(N(窒素)及び/又はC(炭素))]

10 AはThMn₁₂相の格子間に侵入することによってThMn₁₂相の格子を拡大させる、磁気特性改善に有効な元素である。しかし、A量(v)が3.0を超えると α -Feの析出が見られる。またA量(v)が0.1未満では磁気特性の改善効果を十分に得ることができない。したがって、A量(v)は0.1～3.0とする。

15 望ましいA量(v)は0.3～2.5、さらに望ましいA量(v)は1.0～2.5である。

[Fe, Fe-Co]

本発明による硬質磁性組成物は、上記元素以外を実質的にFeとするが、Feの一部をCoで置換することが有効である。後述する実施例で説明するように、Coを添加することにより、飽和磁化(σ_s)及び異方性磁界(H_A)が増大する。Coの量は、30以下のモル比で添加するのが望ましく、5～20の範囲とするのがより望ましい。なお、Coの添加は必須ではない。

[(Feのモル比+Coのモル比+Tiのモル比+Siのモル比) / (Rのモル比) > 12]

25 Fe, Co, Ti及びSiの個々の含有量は前述したとおりであるが、本発明の硬質磁性組成物をThMn₁₂相単相組織とする上で、(Fe+Co+Ti+Si) / R > 12の条件を満足することが重要である。後述する実施例で示すように、上記条件を満たさない場合には飽和磁化が低い。

[Zr, Hf]

以上、本発明による硬質磁性組成物の組成について説明した。

本発明の硬質磁性組成物は、さらにZr及び／又はHfを含むことができる。

Zr及び／又はHfは磁気特性、特に飽和磁化の向上に有効である。

5 Zr及び／又はHfは、上記一般式において、Rの一部を置換する。ここで、Zr及び／又はHfの置換量を示すuが0.18を超えるとuが0の場合よりも飽和磁化が低くなる。したがって、Zr及び／又はHfによってRの一部を置換する場合には、uは0.18以下(0を含まず)とする。望ましいuは0.01～0.15、さらに望ましいuは0.04～0.06である。

10 ここで、Zr(Hf)置換を行う場合における、Ti量(y)を示しておく。Zr(Hf)置換を行う場合には、Ti量(y)を4.5～12.3とする。この場合における望ましいTi量(y)は5～12、より望ましくは6～10、さらに望ましくは7～9とする。なお、Fe量、Co量及びTi量の和(x)は11～12.8、望ましくは11.5～12.5とする。

15 本発明による硬質磁性組成物の製造方法は公知の製造方法により得ることができる。

侵入型元素であるNについては、Nをもともと含む原料を用いることができる。但し、N以外の元素を含む組成物を製造した後に、Nを含む気体又は液体中で処理(窒化)することによりNを侵入させることができ。Nを侵入させることのできる気体としては、N₂ガス、N₂+H₂混合ガス、NH₃ガス、これらの混合ガスを用いることができる。窒化処理の温度は200～1000℃、望ましくは350～700℃とすればよい。また、窒化処理時間は0.2～200時間の範囲で適宜選択すればよい。

25 Cを侵入させる処理(炭化処理)についてもNの場合と同様である。つまり、Cをもともと含む原料を用いることもできるし、C以外の元素を含む組成物を製造した後に、Cを含む気体又は液体中で加熱処理することもできる。あるいは、Cを含む固体とともに加熱処理することによりCを侵入させることもできる。Cを侵入させることのできる気体としてはCH₄、C₂H₆等が掲げられる。

また、Cを含む固体としては、カーボンブラックを用いることができる。これらによる炭化においても、窒化処理と同様の温度、処理時間の範囲内で適宜条件を設定することができる。

＜結晶構造＞

5 次に、本発明による硬質磁性組成物の結晶構造について説明する。

本発明の硬質磁性組成物は、R（Rは希土類元素から選択される少なくとも1種の元素（但し希土類元素はYを含む概念である））とT（FeとTiを必須とする遷移金属元素）からなり、RとTのモル比が1：1.2近傍の組成を有する金属間化合物から構成される。この金属間化合物の結晶の格子間には、Siが侵入型元素として存在する。また、この結晶格子にはNも侵入型元素として存在する。

10 上述したように、SiとNはともに結晶の格子間に存在して磁気特性を改善する。ところが、Siは結晶格子を収縮させ、Nは結晶格子を膨張させる。このように、SiとNとはその作用が異なっている。以下、この点について言及

15 する。

第1図は、Nd_{(Ti_{8.2}Fe_{91.8})_{11.9}Si_z}}及びNd_{(Ti_{8.2}Fe_{91.8})_{11.9}Si_zN_{1.5}}の組成を有する硬質磁性組成物における格子定数（c軸、a軸及びc軸/a軸）とSi量（z）の関係を示すグラフである。なお、第1図に示される硬質磁性組成物は、後述する実施例に開示されたものである。

20 第1図において、Siが添加されてもc軸の格子定数に大きな変化はみられない。ところが、a軸については、Siを添加することにより格子定数が顕著に小さくなることがわかる。つまり、Siは結晶の格子間に存在し、かつ結晶格子を異方的に収縮させる特徴を有している。

25 次に、第1図において、Nを添加することにより、c軸及びa軸とともにその格子定数が大きくなることがわかる。つまり、Nは結晶の格子間に存在し、かつ結晶格子を等方的に膨張させる。以上のようにして結晶格子を収縮又は膨張させることにより飽和磁化、キュリー温度及び異方性磁界が向上する。なお、Siによる結晶格子を異方的に収縮させる作用がNを添加しても変わらないこ

とも第1図からわかる。そして、S_iはその存在によって結晶格子が収縮するが、Nとの共存によって異方性化向上の効果が顕著となるとともに、単相組織の生成を容易にする。

なお、第1図において、「ASTM」の符号が付されたプロットは、ASTMに記載されたThMn₁₂型化合物のc軸の格子定数、a軸の格子定数及びc軸の格子定数/a軸の格子定数を示している。Nd_{(Ti_{8.2}Fe_{91.8})_{11.9}Si_z}}

でzがゼロの組成物の格子定数が、ASTMに記載されたThMn₁₂型化合物の格子定数に一致していることがわかる。

S_iが結晶の格子間に存在することは、以下のことにより実証される。上記Nd_{(Ti_{8.2}Fe_{91.8})_{11.9}Si_z}}

でzがゼロ、つまりS_iを含まない組成物と含む組成物についてX線回折法による確認を行ったところ、両者ともに得られる回折ピークの基本形態に変化が見られなかった。しかも、S_iもしくは上記組成物の構成元素とS_iの化合物のピーク及び α -Feのピークが確認されない。さらにS_i量の増加にともなってa軸の格子定数が連続的に小さくなる。これらのことから、S_iが結晶の格子間に存在すると認められる。

また、本発明において、N原子は結晶の格子間に存在し、c軸、a軸ともほぼ同比率で膨張させる。しかし、S_iは結晶の格子間に存在するが、a軸のみを縮めていることから、結晶格子内の特定の場所に存在することが推定される。その存在位置は確定できないが、ThMn₁₂型化合物のX線回折パターンを示すことから、結晶の格子間において特定の位置を占有していると考えられる。

本発明の硬質磁性組成物は、ASTMに記載されたThMn₁₂型化合物とは異なる格子定数を示すが、X線回折ではThMn₁₂型化合物と同定される回折パターンを示す。よって、本発明の硬質磁性組成物はThMn₁₂型化合物である。本発明の硬質磁性組成物において、硬質磁性相をThMn₁₂型結晶構造とすることが望ましい。特に、硬質磁性相を実質的にThMn₁₂型結晶構造の単相組織から構成することが、磁気特性の観点から望ましい。

以上、本発明の硬質磁性組成物について説明した。この硬質磁性組成物は磁石材料として好適であるが、本発明者はこの硬質磁性組成物の結晶組織を微細

化することにより、永久磁石粉末として十分な保磁力を発現できることを知見した。以下、本発明の永久磁石粉末及びその製造方法について詳述する。

[永久磁石粉末の組織]

まず、本発明の永久磁石粉末の組織について説明する。

5 本発明の永久磁石粉末は、その結晶粒径が平均で 200 nm 以下、望ましくは 100 nm 以下、さらに望ましくは 80 nm 以下と微細である。このように微細な組織を有することにより、本発明は永久磁石粉末として必要な保磁力を発現することができる。本発明においてこのような微細な組織を得る手段は後述する。なお、結晶粒径は熱処理した急冷合金を TEM により観察し個々の粒子を認識した後、個々の粒子の面積を画像処理によって求め、その値と同面積となる円の直径として算出した値である。平均結晶粒径は 1 試料あたり 100 個程度の結晶粒について計測を行い、全測定粒子の結晶粒径の平均値とした。

10 微細な結晶組織を有する本発明の永久磁石粉末は、 $TbMn_{1/2}$ 相が主相、より望ましくは $TbMn_{1/2}$ 相の単相組織とする。なお、 $TbMn_{1/2}$ 相の単相組織 15 か否かは、後述する実施例で示す基準にしたがって判断する。

[永久磁石粉末の製造方法]

次に本発明の永久磁石粉末の製造方法を説明する。

本発明の永久磁石粉末は、前述のように微細な結晶組織を有するところに特徴があるが、この微細な結晶組織を得るのにいくつかの手法がある。例えば、20 溶湯急冷法を用いる方法、メカニカルグラインディングあるいはメカニカルアロイングを用いる方法、HDDR (Hydrogenation-Decomposition-Desorption-Recombination) 法を用いる方法である。以下では、溶湯急冷法を用いた製造方法について説明する。

溶湯急冷法を用いた製造方法は、溶湯急冷工程、熱処理工程、窒化処理工程 25 の主要な 3 つの工程を有している。以下、各工程について順次説明する。

<溶湯急冷工程>

溶湯急冷工程は、前述した組成となるように配合された原料金属を溶解して溶湯を得た後、この溶湯を急冷凝固する。具体的な凝固法としては、単ロール

法、双ロール法、遠心急冷法、ガスマトマイズ法等が存在する。なかでも、単ロール法を用いることが望ましい。単ロール法では、合金溶湯をノズルから吐出して冷却ロール周面に衝突させることにより、合金溶湯を急速に冷却し、薄帯状または薄片状の急冷合金を得る。単ロール法は、他の溶湯急冷法に比べ、
5 量産性が高く、急冷条件の再現性が良好である。

急冷凝固された合金は、その組成、冷却ロールの周速度によって異なるが、アモルファス単相、アモルファス相と結晶相の混相、結晶相単相のいずれかの組織形態を呈する。アモルファス相は、後に行う熱処理によって微結晶化される。一つの尺度として、冷却ロールの周速度が大きくなれば、アモルファスの
10 占有する割合が高くなる。

冷却ロールの周速度が速くなれば、得られる急冷合金が薄くなるため、より均質な急冷合金が得られる。本発明にとって最も望ましいのは、冷却凝固されたままの状態で最終的に得たい微結晶組織を有していることであるが、これを実現することは容易ではない。一方、アモルファス相単相の組織を得た後に、
15 热処理によって微結晶化することももちろん可能であるが、先行して形成された核に基づく結晶粒が異常成長して粗大な結晶粒を生じさせるおそれがある。したがって、本発明にとって望ましい形態は、微結晶相がリッチで残部がアモルファス相の凝固組織を得ることである。

そのためには、冷却ロールの周速度は、通常、10～100m/s、好ましくは15～75m/s、さらに好ましくは25～75m/sの範囲とする。冷却ロールの周速度が10m/s未満にすると結晶粒が粗大化し、所望の微細構造が得られ難く、冷却ロールの周速度が100m/sを超えると合金溶湯と冷却ロール周面との密着性が悪くなつて熱移動が効果的に行われなくなる。また、設備コストも高くなる。なお、溶湯急冷工程は、Arガス、N₂ガス等の非酸化性雰囲気で行なうことが望ましい。
25

＜熱処理工程＞

溶湯急冷工程によって得られた急冷合金は、次いで熱処理に供される。この熱処理は、急冷合金がアモルファス相単相の場合には、本発明で要求される粒

径の微結晶を生成する。また、急冷合金がアモルファス相と結晶相の混相の場合には、アモルファス相を微結晶化し、加えて結晶粒を本発明で要求される粒径に制御する。さらに、急冷合金が結晶相の単相組織である場合には、その結晶粒を本発明で要求される粒径に制御する。したがって、急冷合金の状態で本発明の永久磁石粉末が要求する微細な組織が得られない限り、この熱処理を施す必要がある。

この熱処理における処理温度は、600～850°C、望ましくは650～800°C、さらに望ましくは670～750°Cである。処理時間は処理温度にもよるが、通常、0.5～120 hr程度とする。この熱処理は、Ar, He, 10 真空等の非酸化性雰囲気で行なうことが望ましい。

<窒化処理工程>

熱処理後、急冷合金に窒化処理を施す。侵入型元素であるNについては、Nをもともと含む原料を用いることもできるが、N以外の元素を含む組成物を製造した後に、Nを含む気体または液体中で処理（窒化）することによりNを侵入させることが望ましい。Nを侵入させることのできる気体としては、N₂ガス、N₂+H₂混合ガス、NH₃ガス、これらの混合ガスを用いることができる。また、これらのガスを高圧ガスとして処理することが、窒化処理を迅速化する上で望ましい。

窒化処理の温度は200～450°C、望ましくは350～420°Cとし、窒化処理時間は0.2～200 hrの範囲で適宜選択すればよい。また、Cを侵入させる処理（炭化処理）についても同様で、Cをもともと含む原料を用いることもできるし、C以外の元素を含む組成物を製造した後に、Cを含む気体または液体中で加熱処理することもできる。あるいは、Cを含む固体とともに加熱処理することによりCを侵入させることもできる。Cを侵入させることのできる気体としてはCH₄、C₂H₆等が掲げられる。また、Cを含む固体としては、カーボンブラックを用いることができる。これらによる炭化においても、窒化と同様の温度、処理時間の範囲内で適宜条件を設定することができる。

以上が本発明の永久磁石粉末を得るための基本的な工程であるが、溶湯急冷

法で得られた合金を、熱処理工程前、窒化処理工程前又は窒化処理工程後のいずれかの段階で粉碎することができる。溶湯急冷法で得られた合金は、通常、ボンド磁石用の永久磁石粉末に要求されるサイズと異なっているからである。粉碎はArやN₂等の不活性ガス中において行う。

5 永久磁石粉末の平均粒径は特に限定されないが、同一粒子中に結晶性の大きく異なる領域ができるだけ存在しないような粒径であることが望ましく、また、永久磁石粉末として使用可能な粒径であることが望ましい。具体的には、ボンド磁石に適用する場合、平均粒径は、通常、10 μm以上とすることが望ましいが、十分な耐酸化性を得るために、平均粒径を望ましくは30 μm以上、

10 より望ましくは50 μm以上、さらに望ましくは70 μm以上とする。また、この程度の平均粒径とすることにより、高密度のボンド磁石とすることができる。一方、平均粒径の上限は、望ましくは500 μm、より望ましくは250 μmである。なお、ここでいう平均粒径は、メディアン径D₅₀により特定することができる。D₅₀は、径の小さな粒子から質量を加算していく、その

15 合計質量が全粒子の合計質量の50%となったときの粒径、すなわち粒度分布グラフにおける累積頻度である。

以上で得られた永久磁石粉末は、ボンド磁石に供することができる。ボンド磁石は、永久磁石粉末を構成する粒子をバインダで結合することにより作製される。ボンド磁石はその製造方法によりいくつかの種類がある。例えば、プレス成形を用いるコンプレッションボンド磁石、射出成形を用いるインジェクションボンド磁石がある。バインダとしては、各種樹脂を用いることが望ましいが、金属バインダを用いてメタルボンド磁石とすることもできる。樹脂バインダの種類は特に限定されず、エポキシ樹脂やナイロン等の各種熱硬化性樹脂や各種熱可塑性樹脂から目的に応じて適宜選択すればよい。金属バインダの種類も特に限定されない。また、永久磁石粉末に対するバインダの含有比率や成形時の圧力等の各種条件にも特に制限はなく、通常の範囲から適当に選択すればよい。但し、結晶粒の粗大化を防ぐために、高温の熱処理が必要な方法は避けすることが好ましい。

以上では溶湯急冷法を用いて微細結晶組織を得る例について説明したが、本発明はこの方法に限定されない。他の方法としては、メカニカルグラインディングを用いる方法がある。この方法は、メカニカルグラインディング工程、熱処理工程、窒化処理工程の主要な3つの工程を有している。熱処理工程、窒化処理工程は前述した溶湯急冷法を用いた方法と同様であるので、その説明は省略する。

メカニカルグラインディングは、所定粒径とされた合金粒子に機械的な衝撃を継続的に加えることにより、結晶組織であったものをアモルファス相に変化させることができる。機械的な衝撃は、粉碎機として知られるボールミル、シェーカーミル、振動ミルを用いることにより付与することができる。これらの粉碎機で合金粒子を処理することにより、粒子の組織をアモルファスとすることができるのである。

合金粒子は常法に従って製造することができる。例えば、所定組成のインゴットを作製した後に、そのインゴットを粉碎することにより得ることができる。あるいは、溶湯急冷法で得られた薄帯又は薄片をメカニカルグラインディングの対象とすることもできる。この場合、当初よりアモルファス状態となっている薄帯又は薄片に適用する必要がないことは言うまでもない。

メカニカルグラインディングにより、アモルファス化された合金粉末は、熱処理工程及び窒化処理工程を順次経ることにより、本発明の永久磁石粉末を得ることができる。また、この永久磁石粉末を用いて本発明のボンド磁石を得ることができる。

微細な結晶組織を得る手法として、水素雰囲気中で高温に保持した後に水素を取り除く熱処理 (HDDR : Hydrogenation-Decomposition-Desorption-Recombination) がある。本発明はこのHDDRを用いて微細な結晶組織を得ることもできる。HDDRが施された粉末に対して、熱処理工程及び窒化処理工程を順次施すことにより、本発明の永久磁石粉末を得ることができる。また、この永久磁石粉末を用いて本発明のボンド磁石を得ることができる。

(実施例)

次に、具体的な実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。

[第1実施例]

上述した組成範囲の限定理由の根拠となる実験結果（実験例1～6）を、第1
5 実施例として示す。上述のように、本発明の硬質磁性組成物は、ASTMに記
載された T_hMn_{12} 型化合物とは異なる格子定数を示すが、X線回折では T_hMn_{12} 型化合物と同定される回折パターンを示す。

<実験例1>

はじめに、相状態、磁気的な特性に関する z 値（Si量）依存性の実験結果
10 （実験例1）について説明する。

高純度のNd、Fe、Ti、Siメタルを原料に用い、合金組成としてNd
- $(Ti_{8.3}Fe_{91.7})_{12}-Si_z$ の組成となるように、Ar雰囲気中でのア
ーク溶解法により試料を作製した。続いてこの合金をスタンプミルにて粉碎し
目の開きが $38\mu m$ のふるいを通して後に、 $430\sim520^{\circ}C$ の温度で100
15 時間、窒素雰囲気中で保持する熱処理（窒化）を行った。熱処理後の各試料に
ついて、化学組成分析、構成される相の同定を行うとともに、飽和磁化（ σ_s ）
及び異方性磁界（ H_A ）の測定を行った。その結果を第2図及び第3図に示す。

なお、構成される相の同定は、X線回折法及び熱磁気曲線の測定に基づいて
行った。X線回折はCu管球を用い 15 kW の出力にて測定を行い、 T_hMn_{12}
20 相及びそれ以外の相のピークの有無を確認した。但し、 Mn_2T_{h17} 相のピー
クは T_hMn_{12} 相のピークとほぼ一致するためX線回折法のみで確認するこ
とが困難である。このため、構成される相の同定に熱磁気曲線も用いる。また、
熱磁気曲線は 2 kOe の磁場を印加して測定を行い、 T_hMn_{12} 相以外の相に
対応する T_c （キュリー温度）の発現有無を確認した。なお、本発明において、
25 「 T_hMn_{12} 相の単相組織である」とは、上述したX線回折法により T_hMn_{12}
相以外の相のピークが観察されず、かつ上述した熱磁気曲線の測定により T_hMn_{12}
相以外の相に対応する T_c が確認されないとともに、当該 T_c よりも高
温側で残存する磁化が 0.05 以下であることをいい、検出されない程度の不

可避不純物及び未反応物等が含まれていてもかまわない。例えば、アーク溶解では溶解中の熱均一度が不十分であり、わずかな未反応相（例えばN d、 α -Fe等）が残存することがあり、また試料ホルダーからのCu等が不可避不純物として含まれることがあるが、X線回折及び熱磁気曲線の測定にて検出されない限り不可避不純物を考慮しない。構成される相の同定に関する具体例を第4図、第5図に基づいて説明する。

第4図は、試料No. 4、7及び後述する試料No. 45のX線回折の結果を示すチャートである。第4図に示すように、試料No. 4、45についてはThMn₁₂相を示すピークのみが観察された。但し、試料No. 7では、 α -Feのピークを確認することができる。なお、上述したように、Mn₂Th₁₇相のピークはThMn₁₂相のピークと重なっているため、このグラフ上で両者の区別をすることができない。

また第5図は、試料No. 4、7及び後述する試料No. 33、45の熱磁気曲線を示している。400°C近傍にThMn₁₂相のTcが存在する。また、Mn₂Th₁₇相（2-17相）のTcは、第5図に示すように、ThMn₁₂相のTcより低温側に確認される（試料No. 33）。ここではThMn₁₂相のTc以外のTcが確認されず、かつこのTcより高温側で残存する磁化が0.05以下であるときに単相と認定した。つまり、試料No. 4及び試料No. 45は、ThMn₁₂相のTc以外のTcが確認されず、かつこのTcより高温側で残存する磁化が0.05以下であるため、ThMn₁₂相の単相組織と同定した。

また、試料No. 7は、ThMn₁₂相のTc以外のTcが確認されなかつたが、このTcより高温側で残存する磁化が0.05を超えていることと第4図に基づき、ThMn₁₂相の他に α -Feが析出しているものと同定する。さらに、試料No. 33は、Mn₂Th₁₇相のTcが確認され、かつThMn₁₂相のTcより高温側で残存する磁化が0.05を超えていることから、ThMn₁₂相の他にMn₂Th₁₇相及び α -Feが析出しているものと同定する。

以上のように、第4図（X線回折）及び第5図（熱磁気曲線）の両者において、相構成がThMn₁₂相以外の相が確認されない場合に、本発明ではThM

Mn_{12} 相の単相組織であると定義する。

また、飽和磁化 (σ_s) 及び異方性磁界 (H_A) は、VSM (Vibrating Sample Magnetometer : 振動試料型磁力計) を用いて最大印加磁界 20 kOe で測定した磁化容易軸方向の磁化曲線及び磁化困難軸方向の磁化曲線に基づいて求めている。但し、測定の便宜上、飽和磁化 (σ_s) は磁化容易軸方向の磁化曲線上で最大の磁化の値とした。また、異方性磁界 (H_A) は、磁化困難軸方向の磁化曲線上の 10 kOe における接線が、飽和磁化 (σ_s) の値と交差する磁界の値で定義した。

第 2 図及び第 3 図に示すように、Si が添加されていない試料 No. 6 では ThMn_{12} 相 (以下、1-12 相) の他に、 $\text{Mn}_2\text{Th}_{17}$ 相 (以下、2-17 相) 及び $\alpha\text{-Fe}$ が存在しており、特に異方性磁界 (H_A) が低い。これに対して、Si を添加した試料 No. 1~5 は、1-12 相の単相になり 1-12 相が安定化することがわかる。そして、これら 1-12 相が単相の組成物は、130 emu/g 以上の飽和磁化 (σ_s)、50 kOe 以上の異方性磁界 (H_A) を得ることができる。しかし、Si 量が 2.5 の試料 No. 7 では $\alpha\text{-Fe}$ が析出し、かつ特性が低下する。また、Fe + Ti 量が 10 未満でかつ Si 量が 2.5 の試料 No. 8 は、飽和磁化 (σ_s) および異方性磁界 (H_A) ともに著しく低下する。なお、軟磁性である $\alpha\text{-Fe}$ が存在すると、その部分が低い磁界 (減磁界) で逆磁区を発生させる。したがって、硬質磁性相成分の磁区の反転を容易に進める結果として保磁力が低くなるから、保磁力が要求される永久磁石にとって $\alpha\text{-Fe}$ の存在は望ましくない。

試料 No. 1~5 の範囲においては、Si 量が多いほど異方性磁界 (H_A) が高く、逆に Si 量が少ないほど飽和磁化 (σ_s) が高くなる傾向にある。

< 実験例 2 >

実験例 1 と同様にして Nd - (Ti_{8.3}Fe_{91.7})_x - Si_z - Ni_{1.5} の組成となるように試料を作製して、化学組成の分析、構成される相の同定、飽和磁化 (σ_s) 及び異方性磁界 (H_A) の測定を行った。実験例 2 で得られた試料の組成、磁気特性、相構成を第 6 図に示す。また、試料 No. 9~11、17~2

0の飽和磁化 (σ_s) 及び異方性磁界 (H_A) の測定結果を第7図 (a)、(b) にそれぞれ示す。同様に、試料No. 12~16、21、22の飽和磁化 (σ_s) 及び異方性磁界 (H_A) の測定結果を第8図 (a)、(b) にそれぞれ示す。なお、実験例2は、相構成、飽和磁化 (σ_s) 及び異方性磁界 (H_A) に対する、
5 x (Fe量+Ti量) および $x+z$ (Fe量+Ti量+Si量) の影響を確認するために行った実験である。

第6図~第8図に示すように、 x が 10 未満 (試料No. 17、21) では飽和磁化 (σ_s) が 120 emu/g 未満であり、 z (Si量) が 1.1 と低い試料No. 17 では異方性磁界 (H_A) が 30 程度とともに低い。逆に x が 1
10 2.5 を超える (試料No. 20、22) と α -Fe が析出してしまう。また、 x が 10~12.5 の範囲にあったとしても、 $x+z$ が 12 以下 (試料No. 18、19) になると、飽和磁化 (σ_s) が 120 emu/g 未満、異方性磁界 (H_A) が 30 kOe 程度とともに低い。

以上に対して、 x が 10~12.5 の範囲にあり、かつ $x+z$ が 12 を超え
15 ていると (試料No. 9~16)、120 emu/g 以上の飽和磁化 (σ_s)、50 kOe 以上の異方性磁界 (H_A) の特性を有し、かつ 1-12 相単相組織を得ることができる。

<実験例3>

実験例1と同様にして $Nd - (Ti_yFe_{100-y}) - Si_{1.0} - N_{1.5}$ 、
20 $Nd - (Ti_yFe_{100-y}) - Si_{1.5} - N_{1.5}$ 、 $Nd - (Ti_yFe_{100-y}) - Si_{2.0} - N_{1.5}$ の組成となるように試料を作製して、化学組成の分析、構成される相の同定、飽和磁化 (σ_s) 及び異方性磁界 (H_A) の測定を行った。実験例3
で得られた試料の組成、磁気特性、相構成を第9図に示す。また、試料No.
23~25、33~35の飽和磁化 (σ_s) 及び異方性磁界 (H_A) の測定結果
25 を第10図 (a)、(b) にそれぞれ示す。同様に、試料No. 26~28、36、37の飽和磁化 (σ_s) 及び異方性磁界 (H_A) の測定結果を第11図 (a)、(b) に、また試料No. 29~32、38の飽和磁化 (σ_s) 及び異方性磁界 (H_A) の測定結果を第12図 (a)、(b) にそれぞれ示す。

なお、実験例3は、相構成、飽和磁化(σ_s)及び異方性磁界(H_A)に対する、 y (Ti量)の影響を確認するために行った実験である。

第9図～第12図に示すように、 z (Si量)が1.0、1.5および2.0のいずれの場合においても y (Ti量)が $(8.3 - 1.7 \times z)$ 未満であると、 α -Fe、さらには2-17相が析出する(試料No.33、34、36～38)。一方、 y (Ti量)が12.5と12.3を超えると飽和磁化(σ_s)が120emu/g未満と低下する(試料No.35)。

以上に対して、 y (Ti量)が $(8.3 - 1.7 \times z) \sim 12.3$ の範囲にあると、1-12相単相、換言すれば硬質磁性相単相の組織となり、かつ130emu/g以上、さらには140emu/g以上の飽和磁化(σ_s)、50kOe以上、さらには55kOe以上の異方性磁界(H_A)を得ることができる(試料No.23～32)。

<実験例4>

実験例1と同様にしてNd-(Ti_{8.3}Fe_{91.7})₁₂-Si_{2.0}-N_vの組成となるように試料を作製して、化学組成の分析、構成される相の同定、飽和磁化(σ_s)及び異方性磁界(H_A)の測定を行った。実験例4で得られた試料の組成、磁気特性、相構成を第13図に示す。また、試料No.39～44の飽和磁化(σ_s)及び異方性磁界(H_A)の測定結果を第14図(a)、(b)にそれぞれ示す。

なお、実験例4は、相構成、飽和磁化(σ_s)及び異方性磁界(H_A)に対する、 v (N量)の影響を確認するために行った実験である。

第13図及び第14図に示すように、 v (N量)が0では飽和磁化(σ_s)および異方性磁界(H_A)ともに低い(試料No.43)。一方、 v (N量)が3.5と3を超えると α -Feが析出する(試料No.44)。

以上に対して、 v (N量)が0.1～3の範囲にあると、1-12相単相、換言すれば硬質磁性相単相の組織となり、かつ120emu/g以上の飽和磁化(σ_s)、30kOe以上の異方性磁界(H_A)を得ることができる(試料No.39～42)。飽和磁化(σ_s)、異方性磁界(H_A)の観点からすると、 v

(N量) は、0.5～2.7、さらには1.0～2.5の範囲とすることが望ましい。

<実験例5>

実験例1と同様にして第15図に示す各試料を作製して、構成される相の同定、飽和磁化(σ_s)及び異方性磁界(H_A)の測定を行った。その結果を第15図に示す。

なお、実験例5は、Nd-(Ti_{8.3}Fe_{91.7-w}Co_w)₁₂-Si_z-N_{1.5}におけるw(Co量)依存性を確認するための実験である。

第15図に示すように、z(Si量)が0.25および1.0のいずれの場合でも、w(Co量)を増やしていくと飽和磁化(σ_s)、異方性磁界(H_A)が向上し、w(Co量)が20程度でその効果がピークとなることがわかる。したがって、Coが高価であることを考慮すると、w(Co量)は30以下とすることが望ましく、10～25の範囲とすることがより望ましい。また、この範囲のw(Co量)において、組織は1-12相の単相である。

15 <実験例6>

高純度のNd、Fe、Ti、Siメタルを、原料に用い、合金組成としてNd-(Ti_{8.3}Fe_{91.7-w}Co_w)₁₂-Si_zの組成となるように、Ar雰囲気中でのアーク溶解法により試料を作製した。続いてこの合金をスタンプミルにて粉碎し目の開きが38μmのふるいを通して後、平均粒径1μm以下のC粉末と混合し、400～600°Cの温度で24時間、Ar雰囲気中で保持する熱処理を行った。熱処理後の各試料について、化学組成の分析、構成される相の同定を行うとともに、飽和磁化(σ_s)及び異方性磁界(H_A)の測定を行った。その結果を第16図に示す。

第16図に示すように、Nの代わりにCを添加することによっても、1-12相の単相組織を得ることができるとともに、120emu/g以上の飽和磁化(σ_s)、30kOe以上の異方性磁界(H_A)を得ることができる。このとき、CはNと同様の役割を果たしている。

また、Ndの1～25%をPrで置換した場合においても他の試料と同等の

結果を得ることができる。

[第2実施例]

Ndの一部をZr又はHfで置換することによる磁気特性の変動を確認するために行った実験結果（実験例7～14）を、第2実施例として示す。なお、
5 実験例7～13ではNdの一部をZrで置換し、実験例14ではNdの一部をHfで置換した。

<実験例7>

高純度のNd、Zr、Fe、Ti、Siメタルを原料に用い、合金組成としてNd_{1-x}Zr_x(Ti_{8.3}Fe_{91.7})₁₂Si_{1.0}の組成となるように、Ar雰
10 囲気中でのアーク溶解法により試料を作製した。続いて第1実施例と同様の手順で粉碎及び熱処理（窒化）を行った。熱処理後の各試料について、化学組成分析、構成される相の同定を行うとともに、第1実施例と同様の条件で飽和磁化（σs）及び異方性磁界（H_A）の測定を行った。その結果を第17図に示す。

第17図に示すように、Ndの一部をZrで置換することにより140em
15 u/g以上の飽和磁化（σs）を得ることができる。Zrによる飽和磁化（σs）の向上効果はZr量（u）が0.05の時にピークを示し、それ以上の量では飽和磁化（σs）が低下する傾向にあり、Zr量（u）が0.20になるとZrを含まないものとよりも飽和磁化（σs）が低下する。また、Zr量（u）
20 が0.02～0.15の範囲では、ThMn₁₂相（以下、1-12相）の単相組織となっている。

以上より、Zr量（u）は、一般式：R₁_{1-u}R₂_u(Ti_yFe_{100-y-w}C_w)_xSi_zAvにおいて0.01～0.18の範囲とすることが望ましく、0.04～0.06の範囲とすることがより望ましい。

熱処理後の各試料について、構成される相の同定は、X線回折法に基づいて
25 行った。X線回折の条件は第1実施例と同様とし、ThMn₁₂相及びそれ以外の相のピーク有無を確認した。その他の相としては、α-Fe、Mn₂Th₁₇相及びNdの窒化物が掲げられる。高い磁気特性を得るために、ThMn₁₂相以外の主回折線がThMn₁₂相の主回折線に対して50%以下のピーク強度

比であることが望ましい。構成される相の同定に関する具体例を第18図及び第19図に基づいて説明する。

第18図は、後述する試料No. 63、91、105のX線回折測定結果を示すチャートであるが、試料No. 63、91では ThMn_{12} 相を示すピークのみが観察された。これに対して、試料No. 105では、 α -Feのピークを確認することができる。試料No. 105はN量が過剰に含まれているために ThMn_{12} 相が分解し、それに伴って α -Feが析出したものと解される。このことは、試料No. 105は ThMn_{12} 相のピークが減少する一方、 α -Feのピークが増大していることからわかる。

第19図は、 α -Feのピークが生じる回折角度近傍の拡大図である。この角度近傍において、 ThMn_{12} 相のピークと α -Feのピークとが隣接している。試料No. 63では ThMn_{12} 相のピークのみが観察される。また、試料No. 91では ThMn_{12} 相と α -Feの2つのピークが観察されるが、このように α -Feが少ない場合には特性に及ぼす影響が小さい。一方、試料No. 105ではほぼ α -Feのピークしか観察されない。また、第18図からわかる通り、42°近傍に見られる ThMn_{12} 相の主回折線に対する α -Feの主回折線のピーク強度比が50%以上である。このように α -Feが多く析出すると特性の劣化が著しくなる。

<実験例8>

実験例7と同様の手順で、 $\text{Nd}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}(\text{Ti}_{8.3}\text{Fe}_{91.7})_{12}\text{Si}_u$ $\text{N}_{1.5}$ の組成となるように試料を作製して、化学組成の分析、構成される相の同定、飽和磁化(σ_s)及び異方性磁界(H_A)の測定を行った。その結果を第20図に示す。

なお、実験例8は、相構成、飽和磁化(σ_s)及び異方性磁界(H_A)に対する、Si量(z)の影響を確認するために行った実験である。

Siが添加されていない試料No. 69では1-12相の他に、 Mn_2Th_1 相(以下、2-17相)及び α -Fe相が存在しており、特に異方性磁界(H_A)が低い。これに対して、Siを添加した試料No. 70~73は、1-12

相の単相になり 1-1 2相が安定化することがわかる。そして、これら 1-1 2相が単相の組成物は、140あるいは145emu/g以上の飽和磁化(σ_s)、50あるいは55kOe以上の異方性磁界(H_A)を得ることができる。しかし、Si量が2.5の試料No.74では α -Feが多く析出し、特性が5低下する。なお、軟磁性である α -Feが存在すると、その部分が低い磁界(減磁界)で逆磁区を発生させる。したがって、硬質磁性相成分の磁区の反転を容易に進める結果として保磁力が低くなるから、保磁力が要求される永久磁石にとって α -Feの存在は望ましくない。

試料No.70~73の範囲においては、Si量が多いほど異方性磁界(H_A)10が高く、逆にSi量が少ないほど飽和磁化(σ_s)が高くなる傾向にある。

<実験例9>

実験例7と同様の手順で、 $Nd_{0.95}Zr_{0.05}(Ti_{8.3}Fe_{91.7})_xSi_0.5N_{1.5}$ 、 $Nd_{0.95}Zr_{0.05}(Ti_{8.3}Fe_{91.7})_xSi_{1.0}N_{1.5}$ 、 $Nd_{0.95}Zr_{0.05}(Ti_{8.3}Fe_{91.7})_xSi_{1.5}N_{1.5}$ の組成となるように試料を作製15して、化学組成の分析、構成される相の同定、飽和磁化(σ_s)及び異方性磁界(H_A)の測定を行った。その結果を第21図に示す。

なお、実験例9は、相構成、飽和磁化(σ_s)及び異方性磁界(H_A)に対する、Fe量+Co量+Ti量(x)及びFe量+Co量+Ti量+Si量(x+z)の影響を確認するために行った実験である。

20 第21図に示すように、Fe量+Co量+Ti量(x)が11未満(試料No.81、83、84、86)では飽和磁化(σ_s)が140emu/g未満である。逆にzが13となる(試料No.85)と α -Feが多く析出し、特性が低下する。また、zが11~12.5の範囲にあったとしても、x+z、つまり(Feのモル比+Coのモル比+Tiのモル比+Siのモル比)/(R1のモル比+R2のモル比)が11.6と12以下(試料No.82)になると、飽和磁化(σ_s)は140emu/g以上の値を示すものの、異方性磁界(H_A)が40kOe以下の値に留まる。

以上に対して、xが11~12.8の範囲にあり、かつx+zが12を超える

る試料No. 75～80は、140emu/g以上の飽和磁化(σ_s)、50kOe以上の異方性磁界(H_A)を有する。

<実験例10>

実験例7と同様の手順で、 $Nd_{0.95}Zr_{0.05}(Ti_yFe_{100-y})_{12}Si_{1.0}N_{1.5}$ 、 $Nd_{0.95}Zr_{0.05}(Ti_yFe_{100-y})_{12}Si_{1.5}N_{1.5}$ 、 $Nd_{0.95}Zr_{0.05}(Ti_yFe_{100-y})_{12}Si_{2.0}N_{1.5}$ の組成となるように試料を作製して、化学組成の分析、構成される相の同定、飽和磁化(σ_s)及び異方性磁界(H_A)の測定を行った。その結果を第22図に示す。

なお、実験例10は、相構成、飽和磁化(σ_s)及び異方性磁界(H_A)に対する、Ti量(y)の影響を確認するために行った実験である。

Si量(z)が1.5及び2.0のいずれの場合においてもTi量(y)が5.0未満であると、 α -Fe、さらには2-17相が析出するとともに、飽和磁化(σ_s)及び異方性磁界(H_A)が低い値に留まっている(試料No. 94、99)。一方、Ti量(y)が12.5と12.3を超えると飽和磁化(σ_s)が130emu/g未満と低下する(試料No. 90)。

以上に対して、Ti量(y)が5～12.3の範囲にある試料No. 87～89、91～93、95～98は、1-12相単相、換言すれば硬質磁性相単相の組織となり、かつ140あるいは150emu/g以上の飽和磁化(σ_s)、50あるいは55kOe以上の異方性磁界(H_A)を得ることができる。

<実験例11>

実験例7と同様の手順で、 $Nd_{0.95}Zr_{0.05}(Ti_yFe_{100-y})_{12}Si_{1.0}N_v$ の組成となるように試料を作製して、化学組成の分析、構成される相の同定、飽和磁化(σ_s)及び異方性磁界(H_A)の測定を行った。その結果を第23図に示す。

なお、実験例11は、相構成、飽和磁化(σ_s)及び異方性磁界(H_A)に対する、N量(v)の影響を確認するために行った実験である。

第23図に示すように、N量(v)が0では飽和磁化(σ_s)及び異方性磁界(H_A)ともに低い(試料No. 100)。

以上に対して、N量(v)が1～3の範囲にある試料No. 101～104は、1-12相単相、換言すれば硬質磁性相単相の組織となり、かつ140e mu/g以上の飽和磁化(σ_s)、45あるいは50kOe以上の異方性磁界(H_A)を得ることができる。飽和磁化(σ_s)、異方性磁界(H_A)の観点から、N量(v)は、0.5～2.7、さらには1.0～2.5の範囲とすることが望ましい。

<実験例12>

実験例7と同様の手順で、Nd_{0.95}Zr_{0.05}(Ti_{8.3}Fe_{91.7-w}Co_w)₁₂Si_{0.25}N_{1.5}、Nd_{0.95}Zr_{0.05}(Ti_{8.3}Fe_{91.7-w}Co_w)₁₂Si_{1.0}N_{1.5}の組成となるように試料を作製して、構成される相の同定、飽和磁化(σ_s)及び異方性磁界(H_A)の測定を行った。その結果を第24図に示す。

なお、実験例12は、相構成、飽和磁化(σ_s)及び異方性磁界(H_A)に対する、Co量(w)の影響を確認するために行なった実験である。

第24図に示すように、Si量(z)が0.25及び1.0のいずれの場合にも、Co量(w)を増やしていくと飽和磁化(σ_s)及び異方性磁界(H_A)が向上し、Co量(w)が20程度でその効果がピークになることがわかる。したがって、Coが高価であることをも考慮すると、Co量(w)は30以下とすることが望ましく、10～25の範囲とすることがより望ましい。また、この範囲のCo量(w)において、組織は1-12相の単相である。

<実験例13>

高純度のNd、Zr、Fe、Ti、Siメタルを原料に用い、合金組成としてNd_{0.95}Zr_{0.05}(Ti_{8.3}Fe_{91.7-w}Co_w)₁₂Si_zの組成となるように、Ar雰囲気中でのアーク溶解法により試料を作製した。続いてこの合金をスタンプミルにて粉碎し目の開きが38 μmのふるいを通した後に、平均粒径1 μm以下のC粉末と混合し、400～600°Cの温度で24時間、Ar雰囲気中で保持する熱処理を行った。熱処理後の各試料について、化学組成の分析、構成される相の同定を行うとともに、飽和磁化(σ_s)及び異方性磁界(H_A)の測定を行った。その結果を第25図に示す。

第25図に示すように、Nの代わりにCを添加することによっても、1-12相の単相組織を得ることができるとともに、140あるいは150emu/g以上の飽和磁化(σ_s)、40kOe以上の異方性磁界(H_A)を得ることができる。このとき、CはNと同様の役割を果たしている。

5 <実験例14>

Ndの一部をHfで置換することによる磁気特性の変動を確認するために行った実験結果を、実験例14として示す。

実験例7と同様の手順で、 $N_{d_{1-u}}H_{f_u}(Ti_{8.3}Fe_{91.7})_{12}Si_{1.0}N_{1.5}$ の組成となるように試料を作製して、化学組成の分析、構成される相の同定、飽和磁化(σ_s)及び異方性磁界(H_A)の測定を行った。その結果を第26図に示す。

第26図に示すように、HfはZrと同様の効果があることがわかる。

[第3実施例]

Siの含有に伴うc/aの変動を確認するために行った実験結果(実験例15、16)を、第3実施例として示す。

<実験例15>

高純度のNd、Fe、Ti、Siメタルを原料に用い、合金組成としてNd-(Ti_{8.2}Fe_{91.8})_{11.9}-Si_zの組成、及びNd-(Ti_{8.3}Fe_{91.7})₁₂-Si_zの組成となるように、Ar雰囲気中でのアーク溶解法により試料を作製した。続いてこの合金をスタンプミルにて粉碎し目の開きが38μmのふるいを通した後に、430～520℃の温度で100時間、窒素雰囲気中で保持する熱処理(窒化)を行った。熱処理後の各試料について、化学組成分析、構成される相の同定を行うとともに、第1実施例と同様の条件で飽和磁化(σ_s)及び異方性磁界(H_A)の測定を行った。その結果を第27図に示す。

なお、相構成の同定は、第1実施例と同様に、X線回折法及び熱磁気曲線の測定に基づいて行った。

第27図に示すように、Siが添加されていない試料No.129の0.52に比べてc/aが大きい試料No.121～126は磁気特性、特に異方性

磁界 (H_A) が向上することがわかる。但し、第28図も参照すれば、a軸の格子定数が所定の範囲まで小さくなるにしたがって異方性磁界 (H_A) は向上する一方、飽和磁化 (σ_s) は低下する傾向にあることがわかる。また、Si量が多い試料No. 131は、 α -Feが析出するとともに、飽和磁化 (σ_s) 及び異方性磁界 (H_A) がともに低下する。さらに、Nの添加されていない試料No. 130は飽和磁化 (σ_s) が低い。なお、Nを含むがSiを含まない試料No. 129及びSiを含むがNを含まない試料No. 130の飽和磁化 (σ_s) 及び異方性磁界 (H_A) のレベルからすると、本発明による試料No. 121～126の飽和磁化 (σ_s) 及び異方性磁界 (H_A) は予想の範囲を超えた高い値を示しており、Si及びNの両者を兼備することにより磁気特性が顕著に向上することがわかる。

第28図は第27図の試料No. 127、128、132の組成物の熱磁気曲線を示している。試料No. 127、128は430°C近傍にTcが存在することがわかるが、それ以外のTcを確認することができない。したがって、試料No. 127、128は、ThMn₁₂相の単相組織であるものと認められる。試料No. 132は、400°C近傍に第1相に対応するTcを確認することができる。加えて、450°Cにおいて室温の20%に相当する磁化を有している。これは、試料No. 132に、Tcが450°C以上の磁性相が存在していることを示している。測定温度を上昇していくと770°C近傍で磁化が失われるのことから、第2相の存在を確認することができる。この結果及びX線回折の結果から、この第2相は α -Feであると認められる。

<実験例16>

実験例15と同様にして第29図に示す組成物を得た。この組成物について、実験例15と同様に飽和磁化 (σ_s) 及び異方性磁界 (H_A) の測定を行うとともに、構成する相の同定を行った。その結果を第29図に併せて示す。

第29図に示すように、Fe+Ti量 (x)、つまりRに対するFe+Tiの比が10～12.5の範囲にある試料No. 133～137は、120あるいは130emu/g以上の飽和磁化 (σ_s) 及び55kOe以上の異方性磁界

(H_A) という高い磁気特性を得ている。しかも、試料No. 133～137による組成物は、 $TbMn_{12}$ 相の単相組織である。これに対して、Rに対するFe+Tiの比が12.7の試料No. 138は、 $TbMn_{12}$ 相化合物の他に α -Feの析出が確認される。また、試料No. 133～137において、Rに対するFe+Tiの比が小さくなると、組織は単相であるものの、飽和磁化(σ_s)及び異方性磁界(H_A)がともに低下する。この傾向から、Rに対するFe+Tiの比は、10以上とすることが望ましい。

[第4実施例]

以上に示した実施例(第1実施例～第3実施例)は硬質磁性組成物に関するものである。第4実施例では永久磁石粉末に関する具体的な実施例を示す。

<実験例17>

次の組成になるよう秤量した原料をArガス雰囲気中で溶解し急冷凝固を行った。急冷条件は以下の通りである。

得られた合金は厚さが20 μm のフレーク状であった。これらをArガス雰囲気中にて800°Cで2hr保持する熱処理を施した。

さらにスタンプミルにて75 μm のふるいを通過する大きさまで粉碎し、粉碎粉に窒化処理を施した。窒化条件は、400°C×64hr、N₂フロー(大気圧)である。

- ・組成: Nd₁Fe_{9.15}Co_{2.0}Ti_{0.85}Si_{0.2}
- 20 ・単ロール法(ロール材質: Cu)
- ・ノズル穴径: $\phi 1\text{ mm}$
- ・噴出ガス圧: 0.5 kg/cm²
- ・溶湯温度: 1400°C
- ・ロール周速(Vs): 15、25、50、75 m/s

25 急冷凝固後のフレーク(試料)及び熱処理後の試料について、XRD(X-Ray Diffractometer、X線回折装置)により相構成を観察した。その結果を第30図及び第31図に示す。なお、第30図は急冷凝固後の試料についての観察結果を、また第31図は熱処理後の試料についての観察結果を示している。

第30図に示すように、ロール周速 (V s) が 15 m/s、25 m/s で得られた試料は、 $T_{hMn_{12}}$ 相のピークが観察されているのに対し、ロール周速 (V s) が 50 m/s、75 m/s で得られた試料は $T_{hMn_{12}}$ 相のピークが観察されずアモルファスに特有な回折線となっている。

5 第31図に示すように、熱処理後には、いずれのロール周速においても $T_{hMn_{12}}$ 相が主相を占めることが確認された。

第32図はロール周速 (V s) が 25 m/s で得られた熱処理後の試料の組織を TEM (Transmission Electron Microscope、透過型電子顕微鏡) で観察した結果を示す図である。第33図はロール周速 (V s) が 75 m/s で得られた熱処理後の試料の組織を TEM で観察した結果を示す図である。

第32図及び第33図に示すように、熱処理後には極めて微細な結晶構造を呈することが確認できた。但し、ロール周速 (V s) によって熱処理後の組織は以下のようないかだがある。ロール周速 (V s) が 25 m/s で得られた試料は粒径が 25 nm 程度の結晶が多く観察され、最大粒径が 50 nm 程度である。

15 これに対して、75 m/s で得られた試料は粒径が 10 nm 程度の結晶が多く観察され、最大粒径が 100 nm 程度である。

次に、急冷凝固後、熱処理後及び窒化処理後の試料の磁気特性を VSM にて測定した (印加磁界: 20 kOe)。その結果を第34図に示す。なお、窒化処理後の試料の N 含有量は、以下の通りである。

20 ロール周速 (V s) = 25 m/s : 2.93 wt %
 ロール周速 (V s) = 75 m/s : 2.79 wt %

第34図に示すように、熱処理後に窒化処理を施すことにより、保磁力 (H_{cj}) 及び残留磁化 (σ_r) ともに向上して永久磁石粉末として十分な特性が得られることが確認された。なお、第34図には、以下の比較例による粉末についての磁気特性の測定結果を併せて示しているが、保磁力 (H_{cj}) 及び残留磁化 (σ_r) ともに、実施例に比べて低い値に留まっている。

比較例：本実施例と同様の組成 ($Nd_1Fe_{9.15}Co_{2.0}Ti_{0.85}Si_{0.2}$) となるよう原料を秤量し、高周波溶解にて溶解後、水冷 Cu 鋳型に鋳込み合金

を作製した（合金厚み 10 mm）。この合金を実施例と同様にスタンプミルで粉碎した後に、やはり本実施例と同様に熱処理及び窒化処理を施して粉末を得た。

次に、窒化処理された粉末（ロール周速（V s）が 50 m/s のもの）に対し 3 wt % のエポキシ樹脂を混合・攪拌し、Φ 10 mm の円柱キャビティを有する金型で成形圧力 6 ton/cm² にて成形し、その成形体を 150 °C で 4 h r キュア処理を施しボンド磁石とした。ボンド磁石は B-H トレーサにて磁気特性を測定した（印加磁界：25 kOe）。その結果は以下の通りである。

B_r = 6700 G, H_{cj} = 7980 Oe, (BH)_{max} = 8.5 MG Oe
< 実験例 18 >

10 第 35 図に示す組成を有する急冷凝固合金を作製した後に、熱処理及び窒化処理を施した。なお、急冷凝固、熱処理及び窒化処理の条件は以下の通りである。窒化処理後に磁気特性を測定した結果を第 35 図に示す。

一急冷凝固一

- 単ロール法（ロール材質：Cu）
- 15 • ノズル穴径：Φ 1 mm
- 噴出ガス圧：0.5 kg/cm²
- 溶解温度：1400 °C
- ロール周速（V s）：50 m/s

一熱処理一

20 Ar ガス雰囲気中にて 800 °C で 2 h r 保持

一窒化処理一

N₂ ガスフロー（大気圧）中で 400 °C、64 h r 保持

第 35 図に示すように、熱処理後に窒化処理を施すことが、高い磁気特性を備えた永久磁石粉末を得る上で有効であることが確認できた。

25

産業上の利用可能性

本発明によれば、希土類元素として Nd を用いた場合でも ThMn₁₂ 相を容易に生成することのできる硬質磁性組成物が提供される。特に、本発明によれ

ば、Ndが100モル%であってもThMn₁₂相、換言すれば硬質磁性相の単相組織からなる硬質磁性組成物を得ることができる。

また本発明によれば、異方的に結晶格子を収縮させるSiと等方的に結晶格子を膨張させるNを侵入元素として存在させ、かつRとTとの比が12近傍である金属間化合物により、飽和磁化及び異方性磁界がともに高い単相組織の硬質磁性組成物を得ることができる。

さらに本発明によれば、希土類元素としてNdを用いた場合でもThMn₁₂相を容易に生成することができる永久磁石粉末及びその製造方法を提供することができる。また本発明によれば、そのような永久磁石粉末を用いたボンド磁石を得ることができる。

請 求 の 範 囲

1. 一般式 $R (Fe_{100-y-w}Co_wTi_y) _xSi_zA_v$ (一般式中、Rは希土類元素から選択される少なくとも1種の元素 (但し希土類元素はYを含む概念である) であるとともにRの50モル%以上がNd、AはN及び/又はC) からなり、

前記一般式のモル比が、 $x = 1.0 \sim 1.2.5$ 、 $y = (8.3 - 1.7 \times z) \sim 1.2.3$ 、 $z = 0.1 \sim 2.3$ 、 $v = 0.1 \sim 3$ 、 $w = 0 \sim 30$ であるとともに、 $(Fe + Co + Ti + Si) / R > 1.2$ を満足することを特徴とする硬質磁性組成物。

2. 前記硬質磁性組成物が、 $TbMn_{1.2}$ 型の結晶構造を有する相の単相組織から構成されることを特徴とする請求項1に記載の硬質磁性組成物。

15 3. 前記Rの70モル%以上がNdであることを特徴とする請求項1に記載の硬質磁性組成物。

4. 前記Rの一部がZr及び/又はHfで置換されていることを特徴とする請求項1に記載の硬質磁性組成物。

20 5. 一般式： $R1_{1-u}R2_u (Fe_{100-y-w}Co_wTi_y) _xSi_zA_v$ (一般式中、R1は希土類元素から選択される少なくとも1種の元素 (但し希土類元素はYを含む概念である) であるとともにR1の50モル%以上がNd、R2はZr及び/又はHf、AはN及び/又はC) からなり、

25 前記一般式のモル比が、 $u = 0.18$ 以下、 $y = 4.5 \sim 1.2.3$ 、 $x = 1.1 \sim 1.2.8$ 、 $z = 0.1 \sim 2.3$ 、 $v = 0.1 \sim 3$ 、 $w = 0 \sim 30$ であるとともに、 $(Fe + Co + Ti + Si) / (R1 + R2) > 1.2$ を満足することを特徴とする硬質磁性組成物。

6. 前記硬質磁性組成物が、 $T_{1-x}Mn_x$ 型結晶構造を含むことを特徴とする請求項 5 記載の硬質磁性組成物。

5 7. 前記 u が $0.04 \sim 0.06$ であることを特徴とする請求項 5 に記載の硬質磁性組成物。

8. 前記 A は N であることを特徴とする請求項 1 又は 5 に記載の硬質磁性組成物。

10 9. 前記 x は $1.1 \sim 1.2.5$ であることを特徴とする請求項 1 又は 5 に記載の硬質磁性組成物。

15 10. 前記 z は $0.2 \sim 2.0$ であることを特徴とする請求項 1 又は 5 に記載の硬質磁性組成物。

11. 前記 v は $0.5 \sim 2.5$ であることを特徴とする請求項 1 又は 5 に記載の硬質磁性組成物。

20 12. 前記 w は $1.0 \sim 2.5$ であることを特徴とする請求項 1 又は 5 に記載の硬質磁性組成物。

13. $R-Ti-Fe-Si-A$ 化合物又は $R-Ti-Fe-Co-Si-A$ 化合物（一般式中、 R は希土類元素から選択される少なくとも 1 種の元素（ただし希土類元素は Y を含む概念である）であるとともに R の 80 モル%以上が N 、 A は N 及び C ）からなり、硬質磁性相の単相組織から構成され、飽和磁化 (σ_s) が 120emu/g 以上、異方性磁界 (H_A) が 30kOe 以上であることを特徴とする硬質磁性組成物。

14. 前記硬質磁性相は、 $T_{hMn_{12}}$ 型の結晶構造を有する相であることを特徴とする請求項13に記載の硬質磁性組成物。

5 15. 前記異方性磁界 (H_A) が 40 kOe 以上であることを特徴とする請求項13に記載の硬質磁性組成物。

16. 前記飽和磁化 (σ_s) が 130 emu/g 以上であることを特徴とする請求項13に記載の硬質磁性組成物。

10

17. R と T (R は希土類元素から選択される少なくとも 1 種の元素 (但し希土類元素は Y を含む概念である)、T は Fe 及び Ti を必須とする遷移金属元素) のモル比が 1 : 1.2 近傍である金属間化合物の単相組織からなり、

15 Si 及び A (A は N 及び / 又は C) が侵入型元素として前記金属間化合物の結晶の格子間に存在することを特徴とする硬質磁性組成物。

18. 前記金属間化合物における結晶格子の c 軸の格子定数及び a 軸の格子定数の比を c_1/a_1 とし、ASTM (American Society For Testing and Materials) に基づく $T_{hMn_{12}}$ 型化合物における結晶格子の c 軸の格子定数及び a 軸の格子定数の比を c_2/a_2 ($c_2/a_2 = 0.558$) とすると、 $c_1/a_1 > c_2/a_2$ であることを特徴とする請求項17に記載の硬質磁性組成物。

19. Si が結晶格子を異方的に収縮させ、かつ A が結晶格子を等方的に膨張させることにより $c_1/a_1 > c_2/a_2$ を得ることを特徴とする請求項17に記載の硬質磁性組成物。

20. R と T のモル比が 1 : 1.0 ~ 1 : 1.2.5 であることを特徴とする請求

項 1 7 に記載の硬質磁性組成物。

21. 一般式 $R (Fe_{100-y-w}Co_wTi_y)_{x}Si_zA_v$ (一般式中、Rは希土類元素から選択される少なくとも1種の元素 (但し希土類元素はYを含む概念である) であるとともにRの50モル%以上がNd、AはN及び/又はC) からなり、

前記一般式のモル比が、 $x = 1.0 \sim 1.2.8$ 、 $y = (8.3 - 1.7 \times z) \sim 1.2.3$ 、 $z = 0.1 \sim 2.3$ 、 $w = 0.1 \sim 3$ 、 $v = 0.1 \sim 3$ 、 $w = 0 \sim 30$ であるとともに、 $(Fe + Co + Ti + Si) / R > 1.2$ を満足する組成を有し、

10 平均結晶粒径が200nm以下である粒子の集合からなることを特徴とする永久磁石粉末。

22. 前記粒子は $TbMn_{1.2}$ 型結晶構造を有する相を主相とすることを特徴とする請求項21に記載の永久磁石粉末。

15

23. 前記粒子は実質的に $TbMn_{1.2}$ 型結晶構造を有する相の単相組織からなることを特徴とする請求項21に記載の永久磁石粉末。

24. Rの70モル%以上をNdが占めることを特徴とする請求項21に記載の永久磁石粉末。

25. 一般式 $R (Fe_{100-y-w}Co_wTi_y)_{x}Si_z$ (一般式中、Rは希土類元素から選択される少なくとも1種の元素 (但し希土類元素はYを含む概念である) であるとともにRの50モル%以上がNd) からなり、

25 前記一般式のモル比が、 $x = 1.0 \sim 1.2.8$ 、 $y = (8.3 - 1.7 \times z) \sim 1.2.3$ 、 $z = 0.1 \sim 2.3$ 、 $w = 0 \sim 30$ であるとともに、 $(Fe + Co + Ti + Si) / R > 1.2$ を満足する組成を有し、急冷凝固処理が施された粉末を作製し、

前記粉末を、不活性雰囲気中にて 650～850°C の温度範囲で 0.5～1
20 hr 保持する熱処理を施し、

前記熱処理が施された前記粉末に対して窒化処理又は炭化処理を施すことを
特徴とする永久磁石粉末の製造方法。

5

26. 前記急冷凝固処理が施された前記粉末は、その組織がアモルファス相、
アモルファス相と結晶相の混相又は結晶相のいずれかであることを特徴とする
請求項 25 に記載の永久磁石粉末の製造方法。

10

27. 前記急冷凝固処理が単ロール法によるものであり、用いられるロールの
周速が 10～100 m/s であることを特徴とする請求項 25 に記載の永久磁
石粉末の製造方法。

15

28. 前記熱処理は、アモルファス相を結晶化するか、又は結晶相を構成する
結晶粒子の粒径を調整することを特徴とする請求項 25 に記載の永久磁石粉末
の製造方法。

29. 永久磁石粉末と、

前記永久磁石粉末を結合させる樹脂相と、を備えるボンド磁石であって、

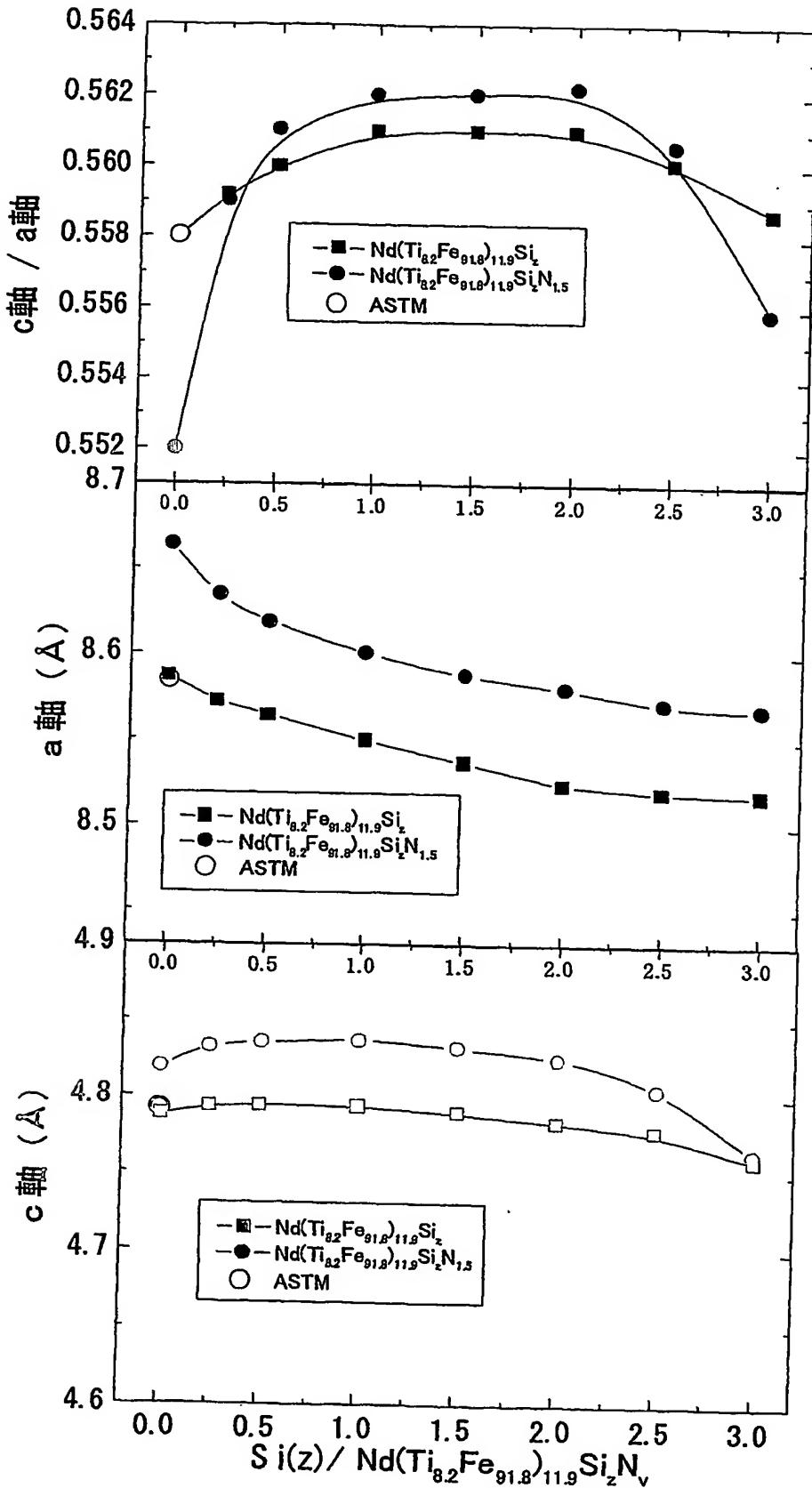
20 前記永久磁石粉末を構成する結晶質の硬質磁性粒子は、一般式 $R_{(Fe_{100-y-w}Co_wTi_y)_xSi_zAv}$ (一般式中、R は希土類元素から選択される少なくとも 1 種の元素 (但し希土類元素は Y を含む概念である) であるとともに R の 50 モル% 以上が Nd、A は N 及び / 又は C) からなり、

前記一般式のモル比が、 $x = 1.0 \sim 1.2.8$ 、 $y = (8.3 - 1.7 \times z) \sim 1.2.3$ 、 $z = 0.1 \sim 2.3$ 、 $v = 0.1 \sim 3$ 、 $w = 0 \sim 30$ であるとともに、 $(Fe + Co + Ti + Si) / R > 1.2$ の組成を満足することを特徴とする
ボンド磁石。

30. 前記硬質磁性粒子は、平均結晶粒径が 200 nm 以下であることを特徴とする請求項 29 に記載のボンド磁石。

1/31

第1図



2/31

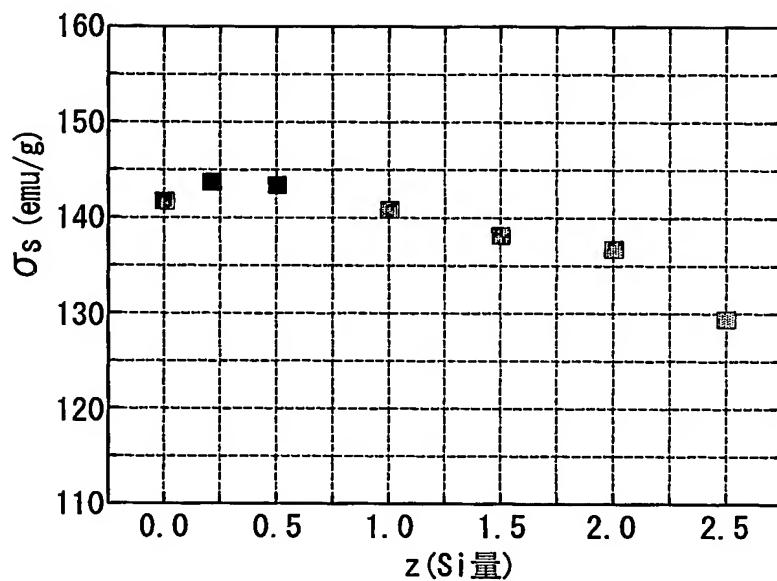
第2図

試料No.	Ti (y)	Fe+Ti (x)	Si (z)	N (v)	Co (w)	σ_s [emu/g]	HA [kOe]	Fe+Ti+Si (x+z)	Tiの下限値 8.3-1.7z	相構成
1	8.3	11.9	0.2	1.6	0	143.8	51.5	12.1	8.0	
2	8.2	11.9	0.5	1.5	0	143.5	52.1	12.4	7.5	
3	8.2	12.1	1.0	1.5	0	140.8	55.4	13.1	6.6	単相(1-12相のみ)
4	8.2	12.0	1.5	1.3	0	138.2	58.2	13.5	5.8	
5	8.1	11.9	2.0	1.4	0	136.8	59.8	13.9	4.9	
6	8.3	12.1	0	1.4	0	141.8	28.9	12.1	8.3	1-12相と、2-17相と、 α -Fe
7	8.3	12.1	2.5	1.4	0	129.5	35.7	14.6	4.1	1-12相と、 α -Fe
8	8.2	9.8	2.5	1.5	0	115.2	29.8	12.3	4.1	単相(1-12相のみ)

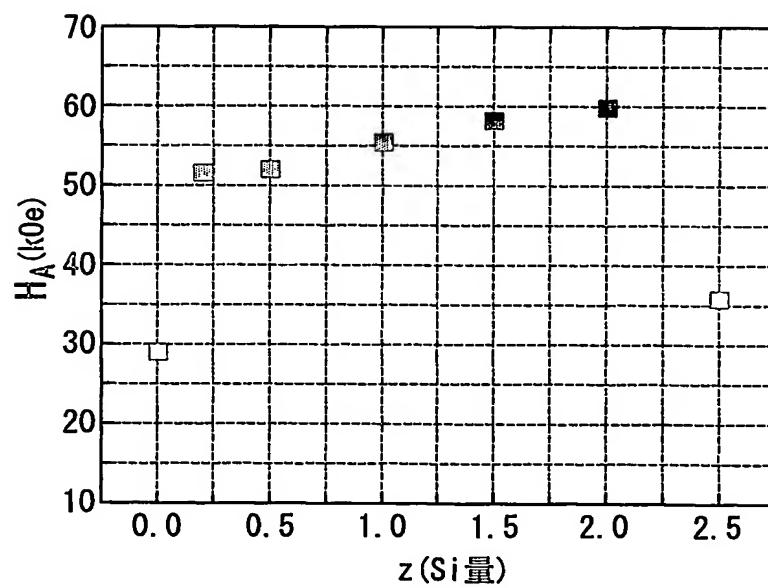
3/31

第3図

(a)

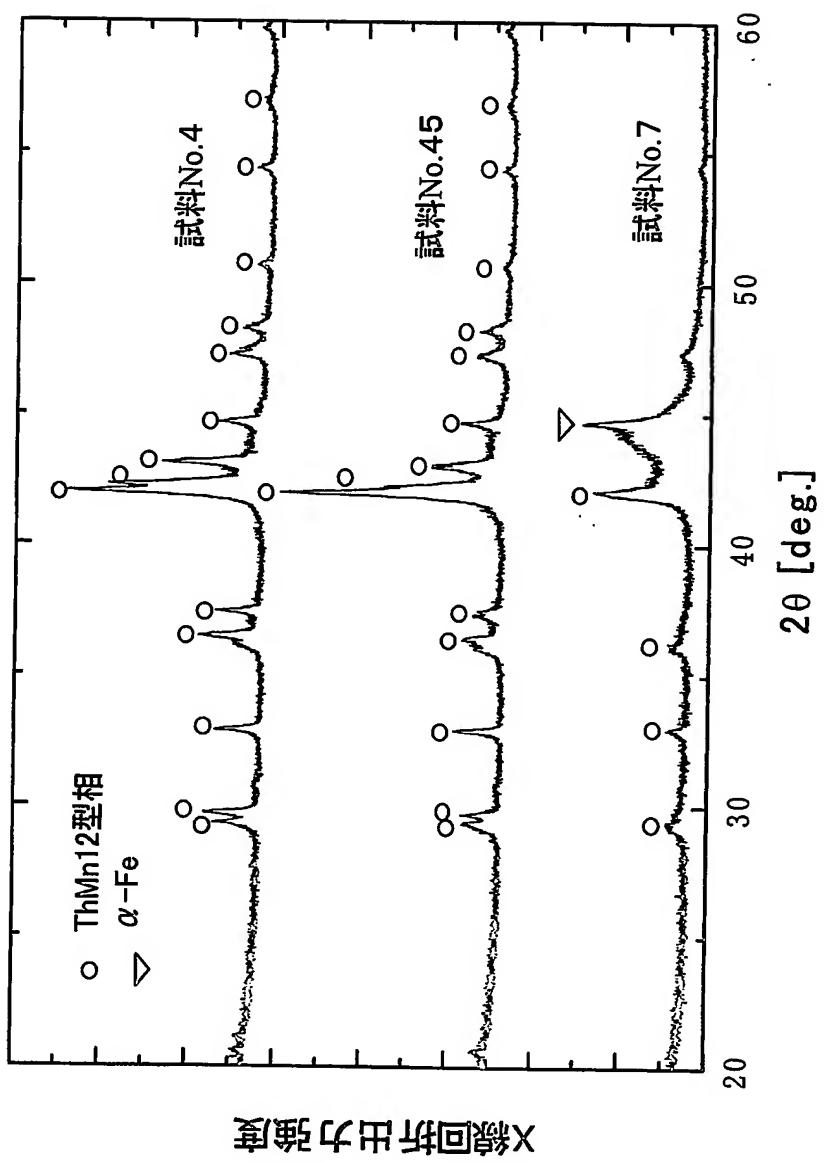


(b)



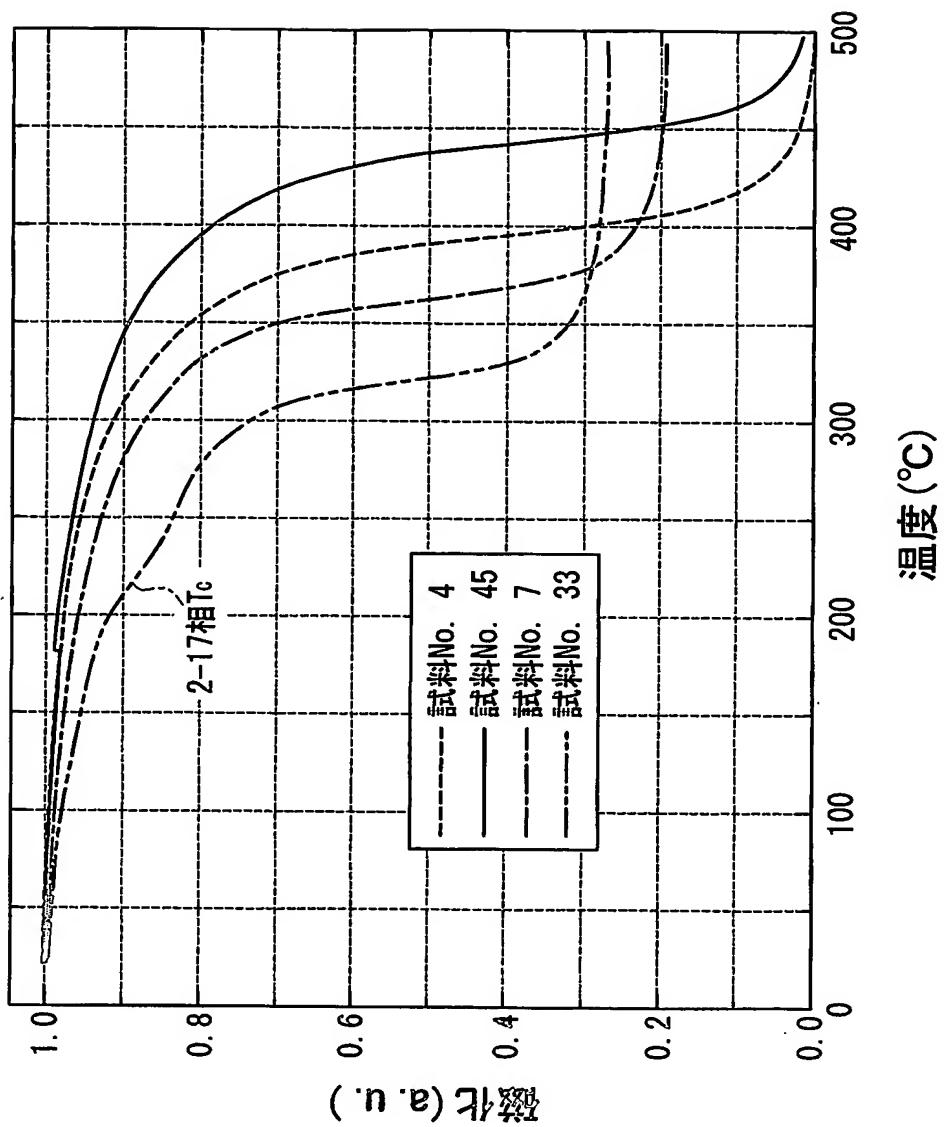
4/31

第4圖



5/31

第5図



6/31

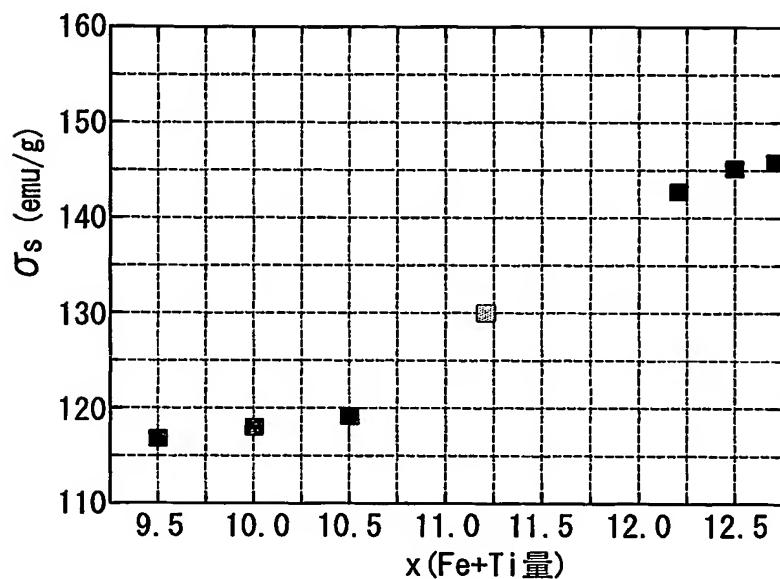
第6図

試料No.	Ti (y)	Fe+Ti (x)	Si (z)	N (y)	Co (w)	σ_s [emu/g]	HA [kOe]	Fe+Ti+Si (x+z)	Tiの下限値 8.3-1.7z	相構成
9	8.0	11.2	1.0	1.6	0	130.0	54.6	12.2	6.6	
10	8.3	12.2	1.0	1.5	0	142.7	55.1	13.2	6.6	
11	8.3	12.5	1.0	1.5	0	145.2	54.9	13.5	6.6	
12	8.2	10.1	2.0	1.6	0	121.6	57.4	12.1	4.9	
13	8.1	10.5	1.9	1.5	0	124.8	59.0	12.4	5.1	
14	8.1	10.9	1.9	1.5	0	127.4	58.6	12.8	5.1	
15	8.0	12.2	2.0	1.4	0	135.9	58.9	14.2	4.9	
16	8.2	12.5	2.0	1.5	0	138.2	58.4	14.5	4.9	
17	8.3	9.5	1.1	1.5	0	116.8	30.2	10.6	6.4	
18	8.3	10.0	1.0	1.4	0	118.0	32.0	11.0	6.6	
19	8.2	10.5	1.0	1.5	0	119.2	33.9	11.5	6.6	
20	8.3	12.7	1.0	1.6	0	145.9	46.2	13.7	6.6	1-12相と、 α -Fe
21	8.1	9.5	2.0	1.6	0	114.8	49.5	11.5	4.9	單相(1-12相のみ)
22	8.3	12.7	2.0	1.6	0	137.8	45.8	14.7	4.9	1-12相と、 α -Fe

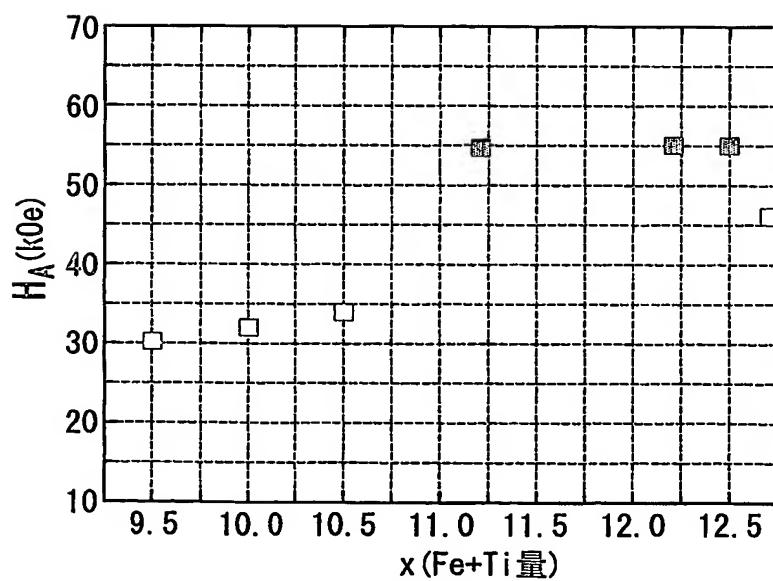
7/31

第7図

(a)



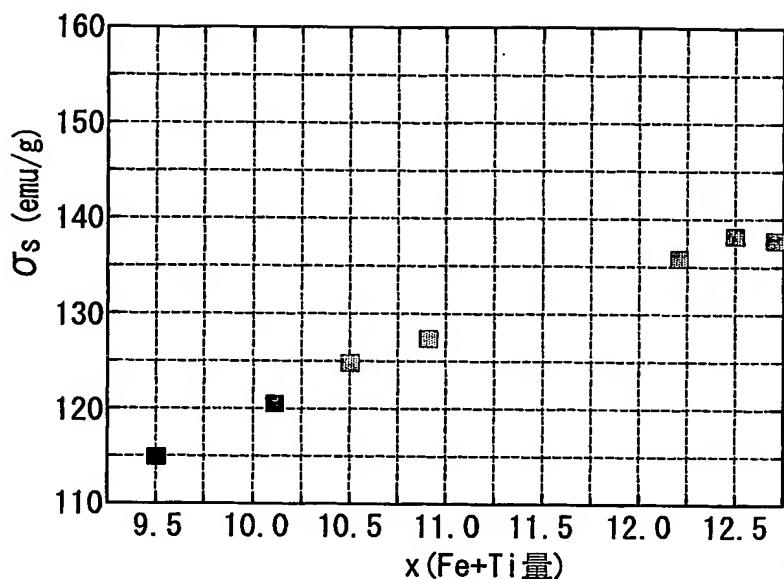
(b)



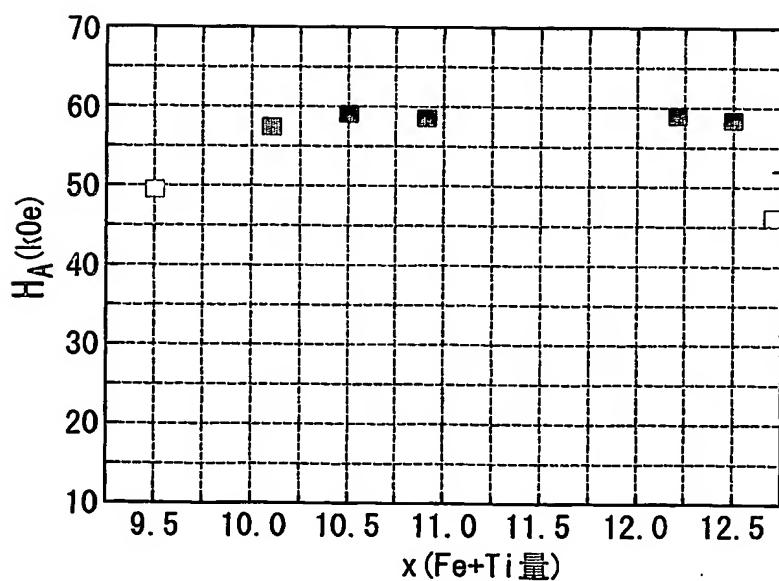
8/31

第8図

(a)



(b)



9/31

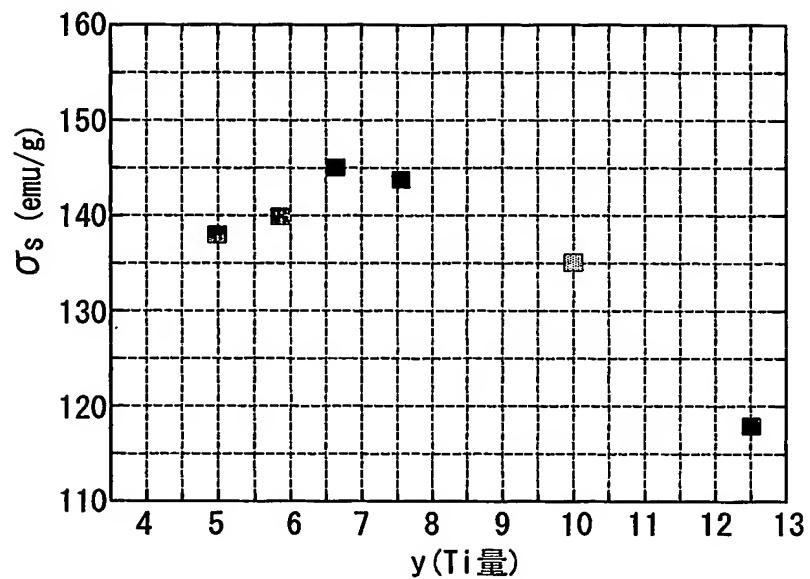
第9図

試料No.	Ti	Fe+Ti	Si	N	Co	σ_s	HA	Fe+Ti+Si	Tiの下限値	相構成
	(y)	(x)	(z)	(v)	(w)	[emu/g]	[kOe]	(x+z)	8.3-1.7z	
23	6.6	12.1	1.0	1.3	0	145.0	57.1	13.1	6.6	
24	7.5	12.1	1.0	1.5	0	143.8	57.0	13.1	6.6	
25	10.0	11.9	1.0	1.5	0	135.1	50.3	12.9	6.6	
26	5.8	12.2	1.5	1.4	0	146.2	62.0	13.7	5.8	
27	6.7	12.0	1.5	1.4	0	143.0	61.8	13.5	5.8	単相(1-12相のみ)
28	7.5	11.9	1.5	1.5	0	141.2	60.4	13.4	5.8	
29	4.9	11.9	2.0	1.4	0	142.5	63.8	13.9	4.9	
30	5.8	12.1	2.0	1.4	0	142.0	63.0	14.1	4.9	
31	6.7	12.0	2.0	1.5	0	141.9	62.8	14.0	4.9	
32	7.5	11.9	2.0	1.5	0	139.5	61.1	13.9	4.9	
33	5.0	12.0	1.0	1.5	0	138.2	29.0	13.0	6.6	1-12相と、2-17相と、 α -Fe
34	5.8	12.1	1.0	1.5	0	139.7	41.6	13.1	6.6	1-12相と、 α -Fe
35	12.5	12.2	1.0	1.4	0	118.0	44.1	13.2	6.6	単相(1-12相のみ)
36	4.2	12.0	1.5	1.5	0	128.5	29.5	13.5	5.8	1-12相と、2-17相と、 α -Fe
37	5.0	12.2	1.5	1.5	0	135.0	45.3	13.7	5.8	1-12相と、 α -Fe
38	3.3	12.1	2.0	1.5	0	135.8	52.8	14.1	4.9	1-12相と、 α -Fe

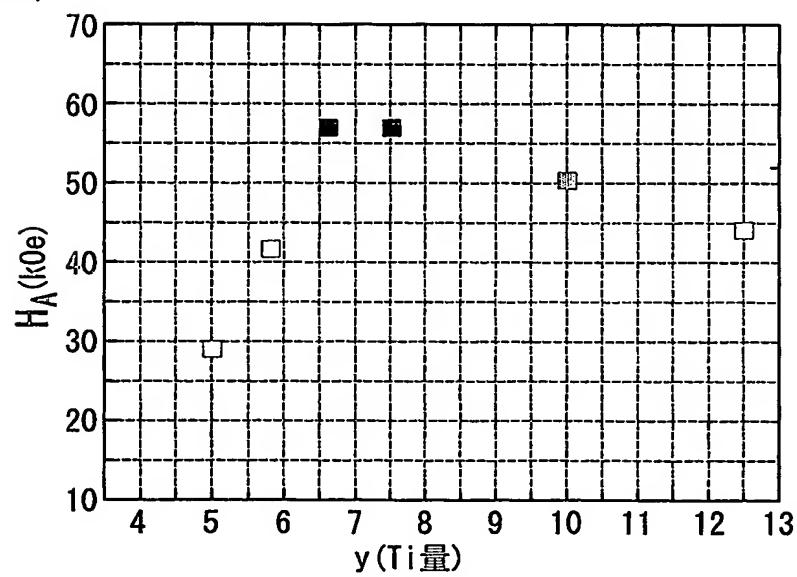
10/31

第10図

(a)



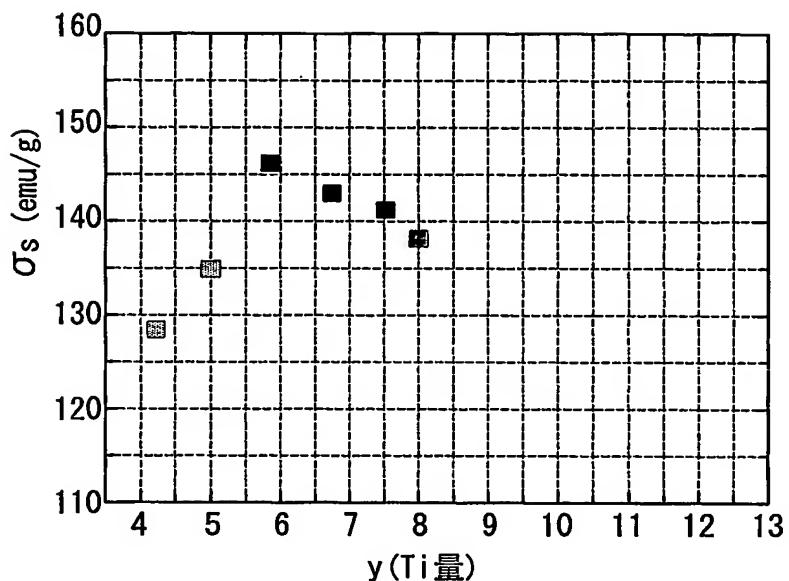
(b)



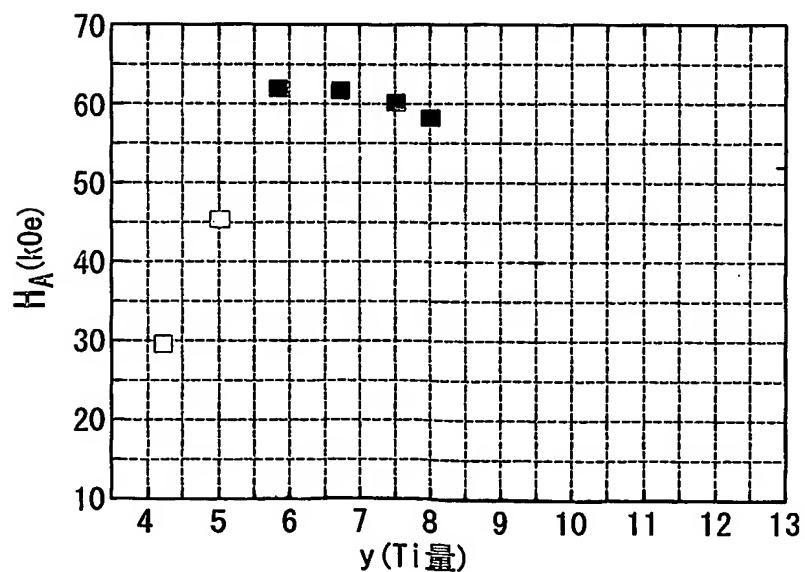
11/31

第 11 図

(a)



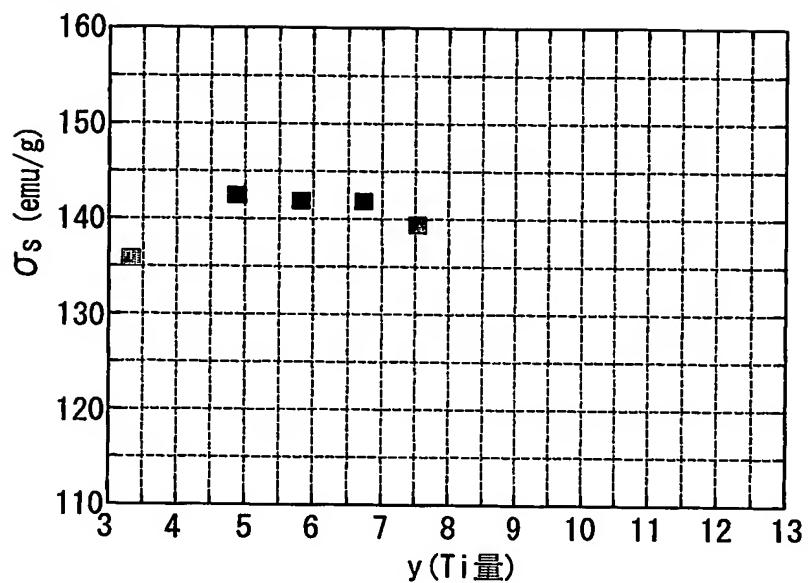
(b)



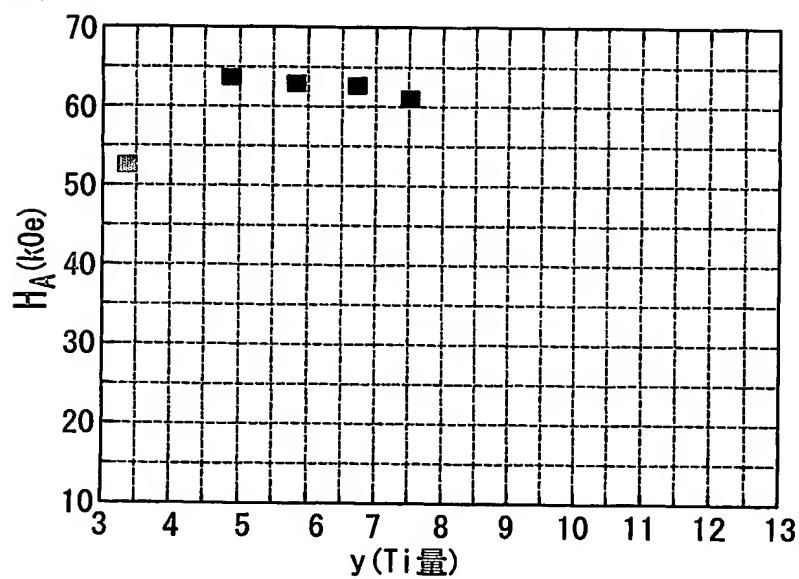
12/31

第12図

(a)



(b)



13/31

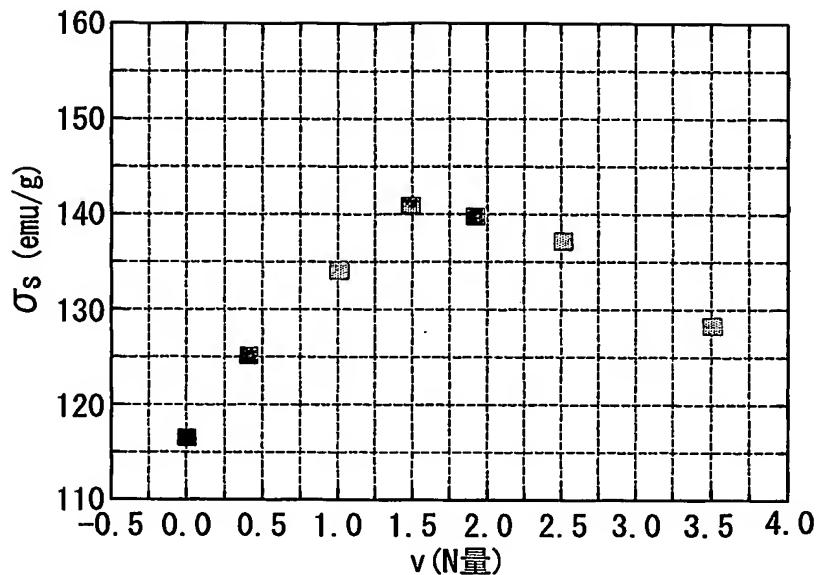
第13回

試料No.	Ti	Fe+Ti	Si	N	Co	σ_s	HA	Fe+Ti+Si	Tiの下限値	相構成
	(y)	(x)	(z)	(v)	(w)	[emu/g]	[kOe]	(x+z)	8.3-1.7z	
39	8.3	12.2	1.1	0.4	0	125.2	35.2	13.3	6.4	
40	8.2	12.0	1.1	1.0	0	134.2	45.9	13.1	6.4	
41	8.2	11.9	1.0	1.9	0	139.8	56.8	12.9	6.6	単相(1-12相のみ)
42	8.1	11.9	1.0	2.5	0	137.2	55.1	12.9	6.6	
43	8.2	12.2	1.0	0.0	0	116.4	17.1	13.2	6.6	単相(1-12相のみ)
44	8.3	12.0	1.0	3.5	0	128.4	32.4	13.0	6.6	1-12相と、 α -Fe

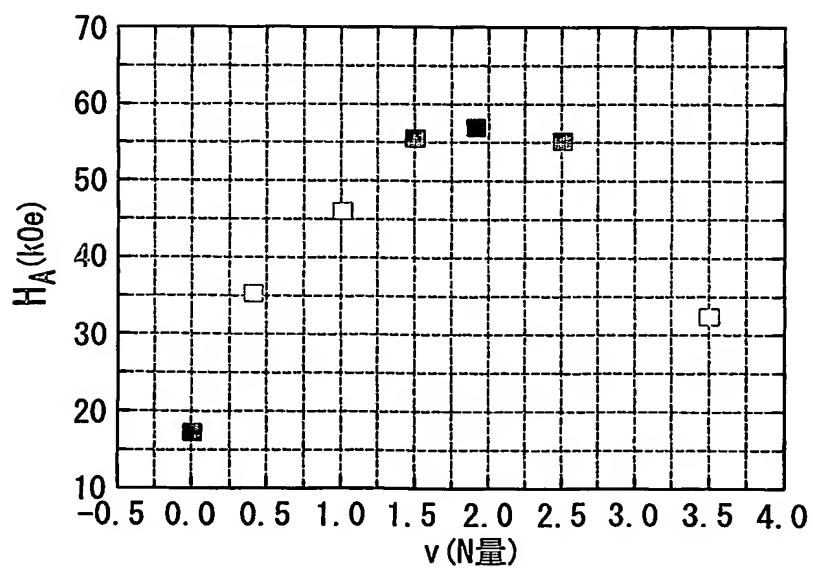
14/31

第 14 図

(a)



(b)



15/31

第15図

試料No.	Ti	Fe+Ti	Si	N	Co	σ_s	HA	Fe+Co+Ti+Si	Tiの下限値 8.3-1.7z	相構成
	(y)	(x)	(z)	(y)	(w)	[emu/g]	[kOe]	(x+z)		
45	8.2	12.1	0.25	1.6	9.1	155.2	54.1	12.4	7.9	
46	8.1	12.0	0.25	1.5	18.2	161.5	56.3	12.3	7.9	
47	8.1	12.0	0.25	1.7	27.3	159.3	54.5	12.3	7.9	
48	8.2	12.0	1.0	1.5	9.1	148.3	57.2	13.0	6.6	単相(1-12相のみ)
49	8.1	12.0	1.0	1.6	18.2	152.7	59.6	13.0	6.6	
50	8.1	12.0	1.0	1.5	27.3	149.3	58.6	13.0	6.6	

16/31

第16図

試料No.	Ti (y)	Fe+Ti (x)	Si (z)	C (y)	Co (w)	σ_s [emu/g]	HA [kOe]	Fe+Co+Ti+Si (x+z)	Tiの下限値 8.3-1.7z	相構成
51	8.2	12.1	0.25	1.5	0	140.2	43.5	12.4	7.9	
52	8.3	12.2	1.0	1.5	0	138.5	44.8	13.2	6.6	
53	8.3	12.0	2.0	1.5	0	132.6	38.5	14.0	4.9	
54	8.2	12.2	0.25	1.5	19.2	152.3	47.5	12.5	7.9	
55	8.2	12.0	0.25	2.0	0	138.6	41.3	12.3	7.9	単相(1-12相のみ)
56	8.3	12.1	1.0	2.0	0	135.2	42.9	13.1	6.6	
57	8.2	12.1	2.0	2.0	0	129.5	37.1	14.1	4.9	
58	8.3	12.0	0.25	2.0	18.3	150.9	45.5	12.3	7.9	
59	8.2	12.2	1.0	0	0	116.4	17.1	13.2	6.6	

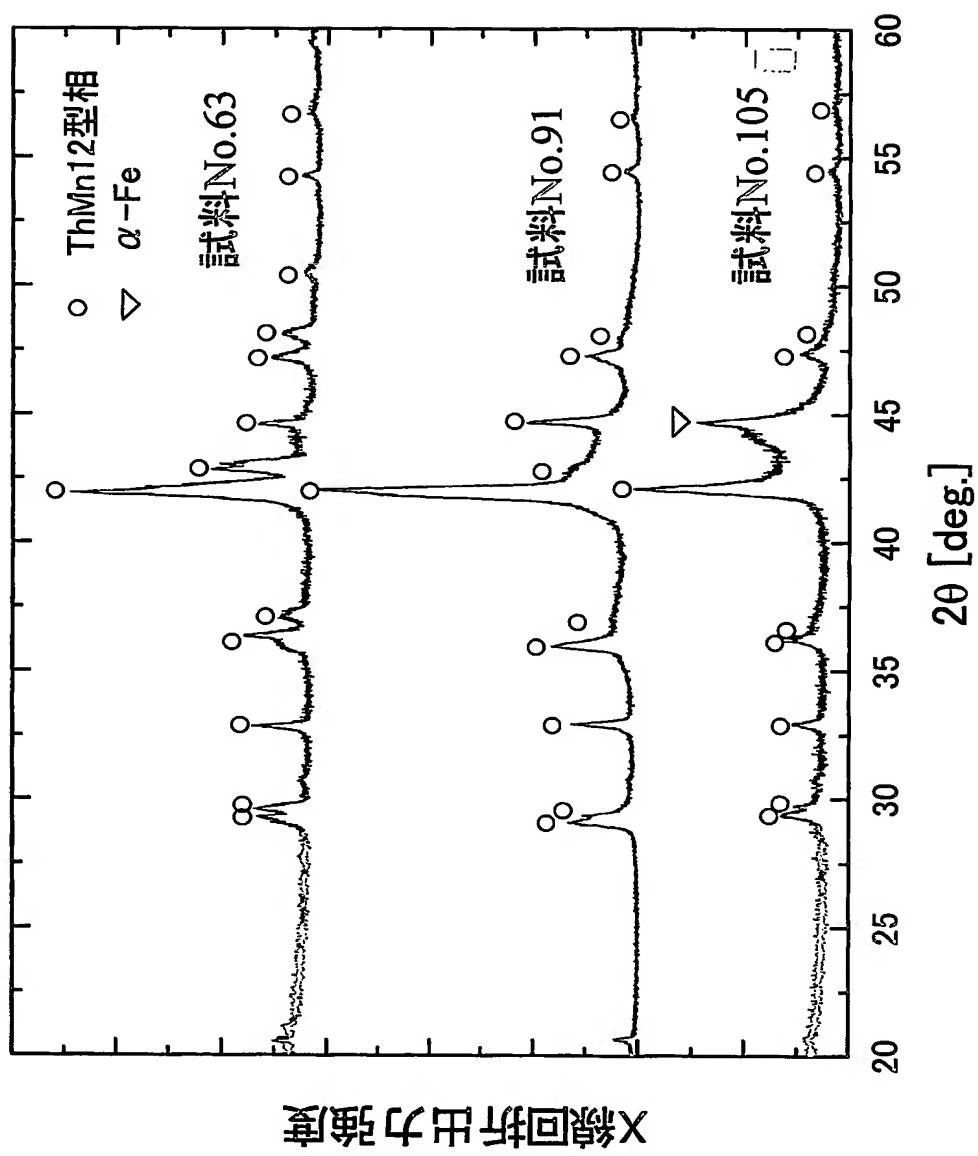
17/31

第17回

試料No.	Zr (w)	Ti (y)	Fe+Co+Ti (x)	Si (z)	N (v)	Co (w)	σ_s [emu/g]	HA [kOe]	Fe+Co+Ti+Si (x+z)	相構成
60	0.00	8.3	12.0	1.0	2.3	0	139.4	56.2	13.0	
61	0.02	8.2	12.1	1.0	1.7	0	142.2	55.8	13.1	
62	0.04	8.2	12.0	0.9	1.8	0	144.6	55.0	12.9	
63	0.05	8.2	12.2	0.9	1.6	0	145.6	55.1	13.1	単相(1-12相のみ)
64	0.06	8.2	12.1	1.0	1.6	0	144.5	55.1	13.1	
65	0.08	8.2	11.8	1.0	1.7	0	143.9	55.4	12.8	
66	0.10	8.3	12.0	0.9	1.6	0	142.5	53.9	12.9	
67	0.15	8.2	11.9	1.0	1.7	0	141.0	53.2	12.9	
68	0.20	8.2	11.9	1.0	2.2	0	139.1	52.9	12.9	1-12相と、 α -Fe相

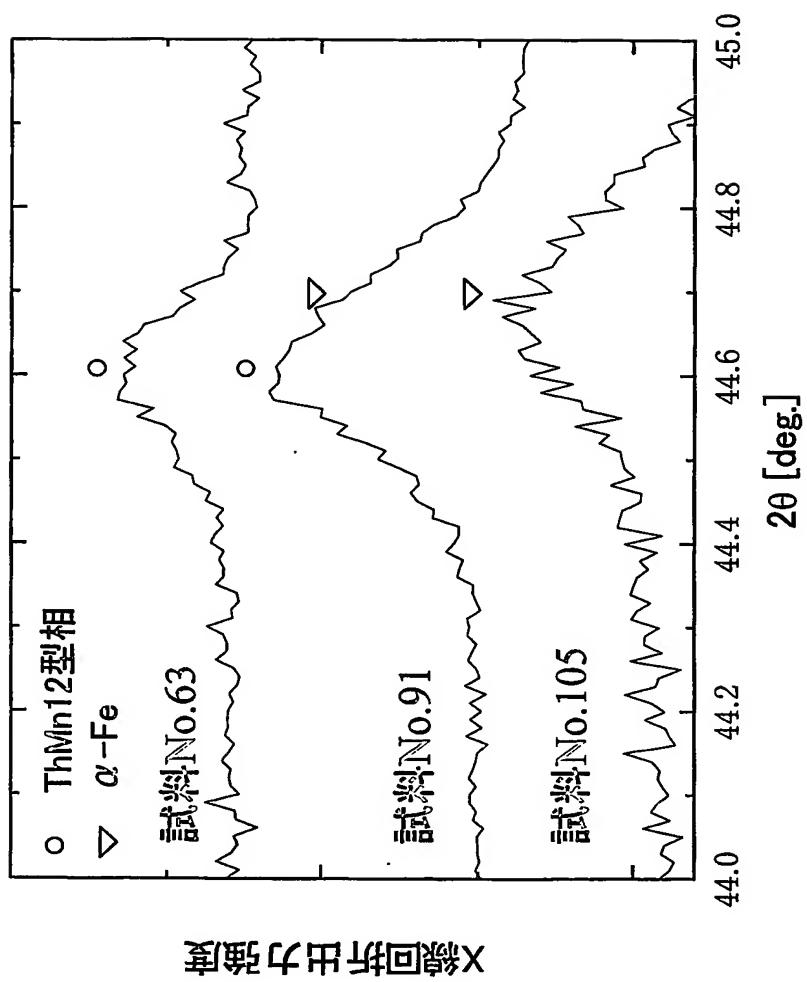
18/31

第18図



19/31

第19圖



20/31

第20図

試料No.	Zr	Ti	Fe+Co+Ti	Si	N	Co	σ_s	HA	Fe+Co+Ti+Si	相構成 (x+z)
	(u)	(y)	(x)	(z)	(v)	(w)	[emu/g]	[kOe]		
69	0.05	8.3	12.1	0.0	1.4	0	142.1	28.9	12.1	1-12相と、2-17相と、 α -Fe相
70	0.05	8.3	11.9	0.2	1.6	0	148.8	51.5	12.1	
71	0.05	8.2	11.9	0.5	1.5	0	148.5	52.1	12.4	单相(1-12相のみ)
72	0.05	8.2	12.0	1.5	1.3	0	143.2	58.2	13.5	
73	0.05	8.1	11.9	2.0	1.4	0	141.8	59.8	13.9	
74	0.05	8.3	12.1	2.5	1.4	0	134.7	35.7	14.6	1-12相と、 α -Fe相

21/31

第21図

試料No.	Zr (u)	Ti (v)	Fe+Co+Ti (x)	Si (z)	N (v)	Co (w)	σ_s [emu/g]	HA [kOe]	Fe+Co+Ti+Si (x+z)	相構成
75	0.05	8.2	11.5	0.5	1.8	0	144.9	49.5	12.0	1-12相と、NdNi相
76	0.05	8.3	11.9	0.5	1.5	0	148.5	52.1	12.4	单相(1-12相のみ)
77	0.05	8.2	12.5	0.5	1.6	0	151.4	51.8	13.0	1-12相と、 α -Fe相
78	0.05	8.0	11.1	1.0	1.6	0	140.2	54.6	12.1	1-12相と、NdNi相
79	0.05	8.3	12.2	1.0	1.5	0	147.7	55.1	13.2	单相(1-12相のみ)
80	0.05	8.3	12.5	1.0	1.5	0	150.8	54.9	13.5	1-12相と、 α -Fe相
81	0.05	8.2	10.5	0.5	1.5	0	135.2	35.1	11.0	
82	0.05	8.3	11.1	0.5	1.6	0	140.2	37.5	11.6	
83	0.05	8.3	10.0	1.0	1.4	0	128.7	37.4	11.0	单相(1-12相のみ)
84	0.05	8.2	10.5	1.0	1.5	0	132.5	39.7	11.5	
85	0.05	8.3	13.0	1.0	1.6	0	148.5	35.8	14.0	1-12相と、 α -Fe相
86	0.05	8.3	10.0	1.5	1.6	0	124.2	36.2	11.5	1-12相と、2-17相と、 α -Fe相

22/31

第22図

試料No.	Zr (u)	Ti (y)	Fe+Co+Ti (x)	Si (z)	N (v)	Co (w)	σ_s [emu/g]	HA [kOe]	Fe+Co+Ti+Si (x+z)	相構成
87	0.05	6.6	12.1	1.0	1.3	0	150.5	57.1	13.1	
88	0.05	7.5	12.1	1.0	1.5	0	149.1	57.0	13.1	
89	0.05	10.0	11.9	1.0	1.5	0	140.2	50.3	12.9	单相(1-12相のみ)
90	0.05	12.5	12.2	1.0	1.4	0	123.1	44.1	13.2	
91	0.05	5.8	12.2	1.5	1.4	0	152.4	62.0	13.7	1-12相と、 α -Fe相
92	0.05	6.7	12.0	1.5	1.4	0	147.6	61.8	13.5	
93	0.05	7.5	11.9	1.5	1.5	0	146.0	60.4	13.4	单相(1-12相のみ)
94	0.05	4.2	12.0	1.5	1.5	0	129.2	29.5	13.5	1-12相と、 α -Fe相
95	0.05	5.0	11.9	2.0	1.4	0	147.5	63.8	13.9	
96	0.05	5.8	12.1	2.0	1.4	0	147.0	63.0	14.1	单相(1-12相のみ)
97	0.05	6.7	12.0	2.0	1.5	0	147.3	62.8	14.0	
98	0.05	7.5	11.9	2.0	1.5	0	145.2	61.1	13.9	
99	0.05	3.3	12.1	2.0	1.5	0	138.5	45.3	14.1	1-12相と、2-17相と、 α -Fe相

23/31

第23図

試料No.	Zr (u)	Ti (y)	Fe+Co+Ti (x)	Si (z)	N (v)	Co (w)	σ_s [emu/g]	HA [kOe]	Fe+Co+Ti+Si (x+z)	相構成
100	0.05	8.2	12.2	1.0	0.0	0	116.1	17.1	13.2	
101	0.05	8.3	12.2	1.1	0.4	0	130.2	35.2	13.3	
102	0.05	8.2	12.0	1.1	1.0	0	141.7	45.9	13.1	单相(1-12相のみ)
103	0.05	8.2	11.9	1.0	1.9	0	144.2	56.8	12.9	
104	0.05	8.1	11.9	1.0	2.5	0	142.8	55.1	12.9	
105	0.05	8.3	12.0	1.0	3.5	0	134.2	32.4	13.0	1-12相と、NdN相と、 α -Fe相

第24図

試料No.	Zr (u)	Ti (y)	Fe+Co+Ti (x)	Si (z)	N (v)	Co (w)	σ_s [emu/g]	HA [kOe]	Fe+Co+Ti+Si (x+z)	相構成
106	0.05	8.2	12.1	0.25	1.6	9.1	160.5	54.1	12.4	
107	0.05	8.1	12.0	0.25	1.5	18.2	166.2	56.3	12.3	
108	0.05	8.1	12.0	0.25	1.7	27.3	164.5	54.5	12.3	单相(1-12相のみ)
109	0.05	8.2	12.0	1.0	1.5	9.1	153.4	57.2	13.0	
110	0.05	8.1	12.0	1.0	1.6	18.2	157.4	59.6	13.0	
111	0.05	8.1	12.0	1.0	1.5	27.3	154.9	58.6	13.0	

24/31

第25図

試料No.	Zr (u)	Ti (y)	Fe+Co+Ti (x)	Si (z)	C (v)	Co (w)	σ_s [emu/g]	HA [kOe]	Fe+Co+Ti+Si (x+z)	相構成
112	0.05	8.2	12.1	0.25	1.5	0	145.2	43.5	12.4	单相(1-12相のみ)
113	0.05	8.3	12.2	1	1.5	0	143.2	44.8	13.2	单相(1-12相のみ)
114	0.05	8.2	12.2	0.25	1.5	19.2	157.0	47.5	12.5	1-12相と、 α -Fe相
115	0.05	8.2	12.0	0.25	2.0	0	143.5	41.3	12.3	单相(1-12相のみ)
116	0.05	8.3	12.1	1	2.0	0	140.1	42.9	13.1	单相(1-12相のみ)
117	0.05	8.3	12.0	0.25	2.0	18.3	156.0	49.2	12.3	

第26図

試料No.	Hf (u)	Ti (y)	Fe+Co+Ti (x)	Si (z)	C (v)	Co (w)	σ_s [emu/g]	HA [kOe]	Fe+Co+Ti+Si (x+z)	相構成
118	0.02	8.2	11.9	1.0	1.7	0	140.5	53.1	12.9	单相(1-12相のみ)
119	0.05	8.2	12.0	0.9	1.7	0	144.2	52.0	12.9	
120	0.10	8.3	11.9	1.0	1.8	0	141.1	53.5	12.9	

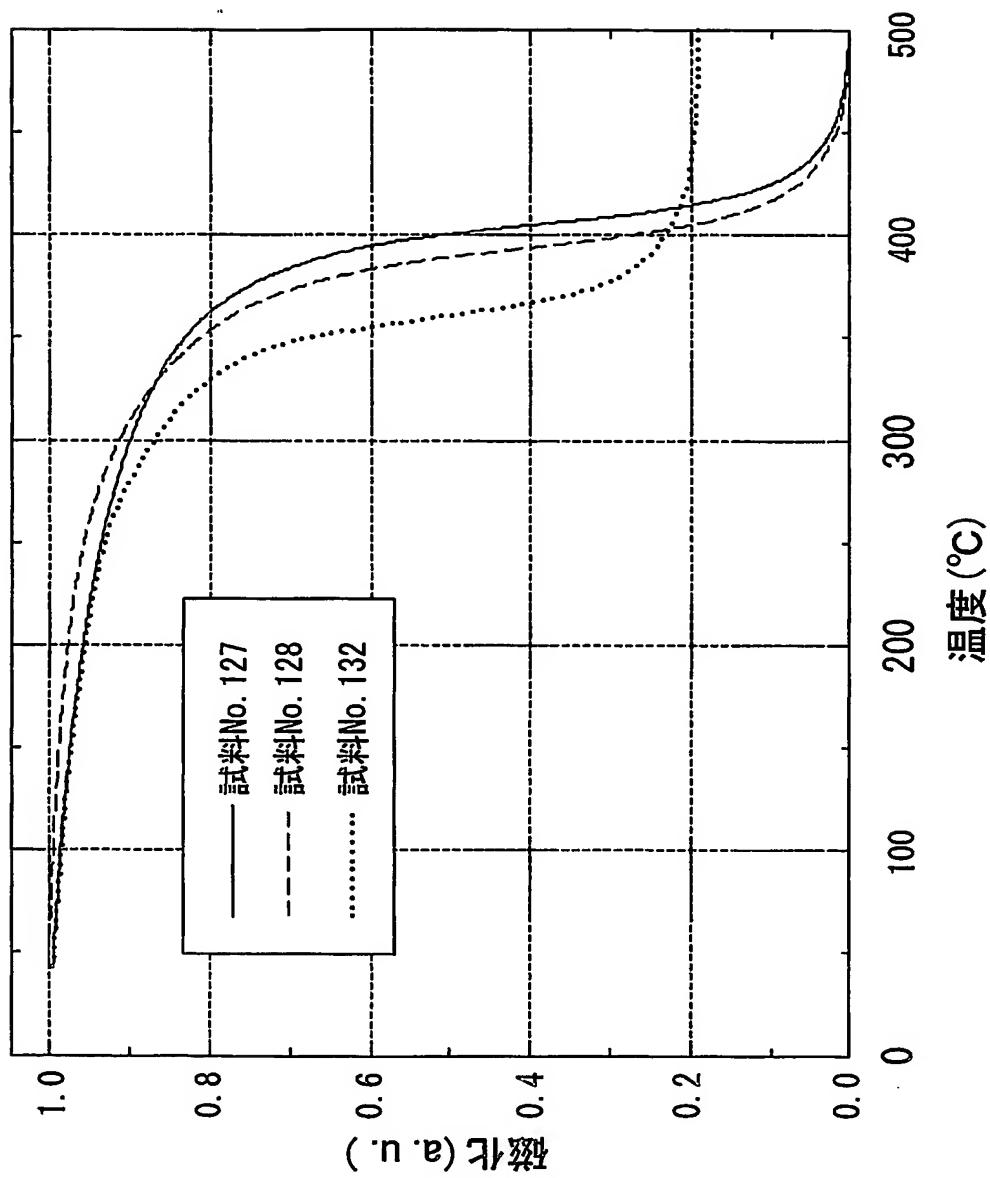
25/31

第27図

試料No.	Ti (y)	Fe+Ti (x)	Si (z)	N (y)	σ_s [emu/g]	H_A [kOe]	c/a	T_c (°C)	相構成
121			0.25		144.1	51.7	0.559	441	
122			0.50		143.5	52.1	0.561	438	
123	8.2	11.9	1.00	1.5	138.8	55.1	0.562	433	
124			1.50		138.0	58.1	0.562	433	
125			2.00		135.9	59.0	0.562	431	単相(1-12相のみ)
126			2.50		129.5	40.7	0.561	467	
127	8.3	12.0	0.50	1.0	137.0	44.1	0.560	426	
128			1.50	1.1	132.8	49.7	0.561	412	
129			—	1.5	138.2	28.1	0.552	442	
130	8.2	11.9	1.50	—	115.3	20.2	—	269	
131			3.00	1.5	123.2	27.1	0.556	467	1-12相と、 α -Fe
132	8.3	12.0	3.05	0.7	125.1	21.5	—	389	

26/31

第28図



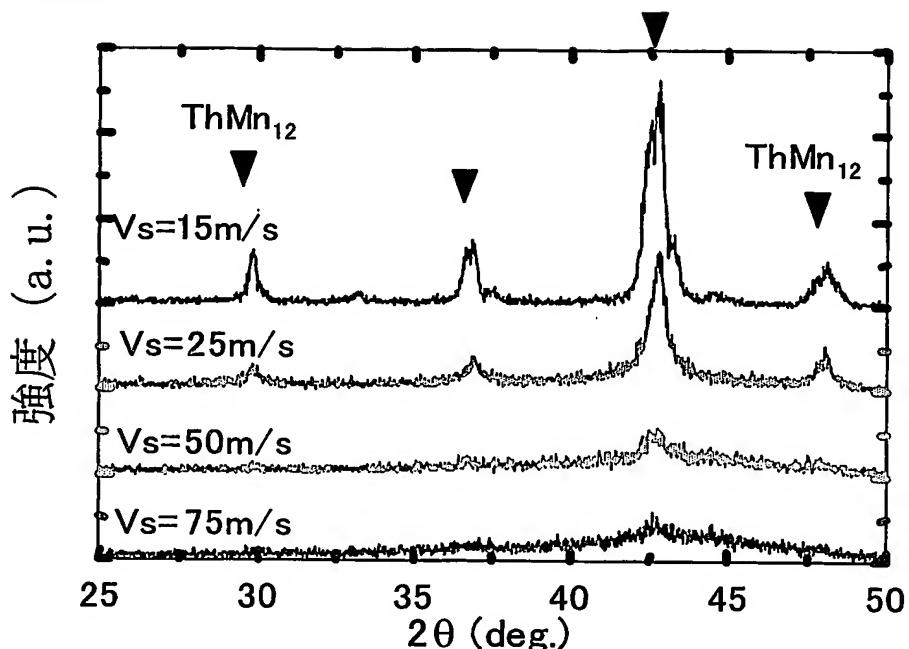
27/31

第29図

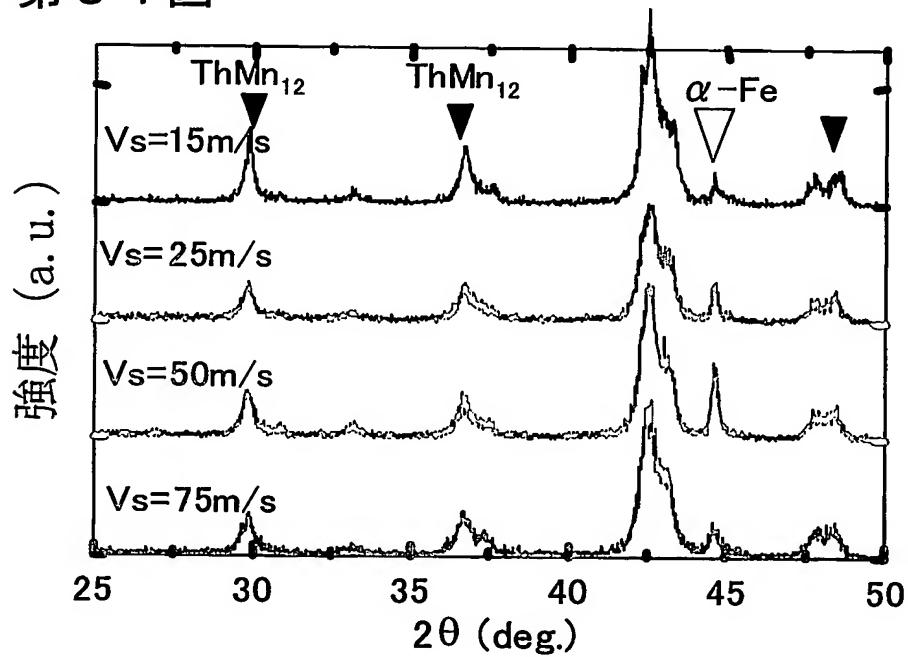
試料No.	Ti (y)	Fe+Ti (x)	Si (z)	N (v)	σ_s [emu/g]	H_A [kOe]	$Fe+Ti+Si$ (x+z)	c/a	相構成
133	8.2	10.1	2.0	1.6	121.6	57.4	12.1	0.562	
134	8.1	10.5	1.9	1.5	124.8	59.0	12.4	0.562	
135	8.1	10.9	1.9	1.5	127.4	58.6	12.8	0.562	単相(1-12相のみ)
136	8.0	12.2	2.0	1.4	135.9	58.9	14.2	0.561	
137	8.2	12.5	2.0	1.5	138.2	58.4	14.5	0.561	
138	8.3	12.7	2.0	1.6	137.8	45.8	14.7	-	1-12相と、 α -Fe

28/31

第30図

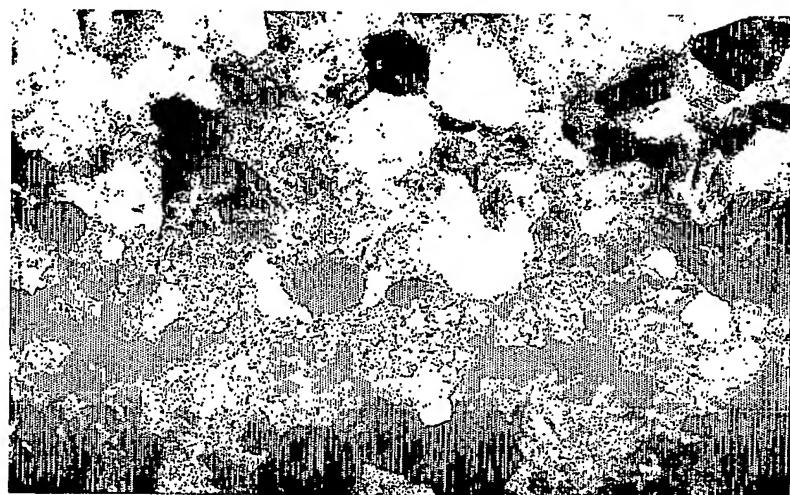


第31図



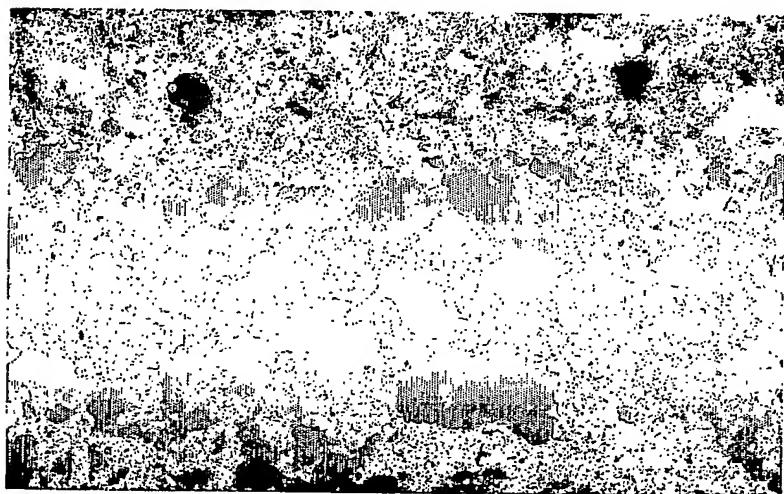
29/31

第32図



50nm

第33図



50nm

30/31

第34図

	ロール周速	工程	σ_r	Hcj
	(m/s)		(emu/g)	(Oe)
本発明	15	急冷後	26	500
		熱処理後	31	620
		窒化後	36	2,150
	25	急冷後	12	120
		熱処理後	44	920
		窒化後	86	7,920
	50	急冷後	12	80
		熱処理後	45	980
		窒化後	88	8,100
比較例	75	急冷後	8	80
		熱処理後	51	1,010
		窒化後	84	7,860
	鉄込み合金	鉄込み後	10	120
		—		
		窒化後	24	400

31/31

第35回

試料No.	Ti (y)	Fe+Ti (x)	Si (z)	N (v)	Co (w)	Fe+Ti+Si (x+z)	Tiの下限値 8.3-1.7z	σ_r [emu/g]	Hcj (Oe)
139	8.3	11.9	0.2	1.6	0	12.1	8.0	79	5,880
140	8.1	11.9	2.0	1.4	0	13.9	4.9	75	7,900
141	8.0	11.2	1.0	1.6	0	12.2	6.6	72	6,600
142	8.2	10.1	2.0	1.6	0	12.1	4.9	67	7,300
143	8.2	12.5	2.0	1.5	0	14.5	4.9	76	7,560
144	6.6	12.1	1.0	1.3	0	13.1	6.6	80	7,220
145	6.7	12.0	1.5	1.4	0	13.5	5.8	79	8,470
146	6.7	12.0	2.0	1.5	0	14.0	4.9	78	8,750
147	8.3	12.2	1.1	0.4	0	13.3	6.4	69	2,750
148	8.1	11.9	1.0	2.5	0	12.9	6.6	76	6,730
149	8.2	12.1	0.3	1.5	0	12.4	7.9	77	4,200
150	8.3	12.0	2.0	1.5	0	14.0	4.9	73	3,300
151	8.2	12.2	0.3	1.5	19.2	12.5	7.9	84	5,000
152	8.3	12.0	0.3	2.0	18.3	12.3	7.9	83	4,590
153	8.3	12.1	0	1.4	0	12.1	8.3	32	600
154	8.3	12.1	2.5	1.4	0	14.6	4.1	29	800

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000750

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01F1/04, 1/08, 41/02, C22C38/00, B22F1/00, C21D6/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01F1/04, 1/08, 41/02, C22C38/00, B22F1/00, C21D6/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 5-22613 A (Toshiba Corp.), 03 September, 1993 (03.09.93), Full text; Figs. 1 to 6 & EP 0506412 A & US 5480495 A	1-30
Y	JP 6-283316 A (Hitachi Metals, Ltd.), 07 October, 1994 (07.10.94), Full text; Fig. 1 (Family: none)	1-30
Y	JP 7-74011 A (Sumitomo Special Metals Co., Ltd.), 17 March, 1995 (17.03.95), Par. Nos. [0016] to [0018], [0027] (Family: none)	21-24, 30

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 March, 2004 (29.03.04)Date of mailing of the international search report
13 April, 2004 (13.04.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000750

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-114017 A (Toshiba Corp.), 21 April, 2000 (21.04.00), Par. Nos. [0033] (Family: none)	27
Y	JP 1-175205 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 11 July, 1989 (11.07.89), Page 3 & EP 0323125 A	27

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 H01F 1/04, 1/08, 41/02, C22C 38/00,
B22F 1/00, C21D 6/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 H01F 1/04, 1/08, 41/02, C22C 38/00,
B22F 1/00, C21D 6/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 5-226123 A (株式会社東芝) 1993.09.03, 全文, 図1-6図 & EP 0506412 A & US 5480495 A	1-30
Y	JP 6-283316 A (日立金属株式会社) 1994.10.07, 全文, 図1 (ファミリーなし)	1-30

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「D」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29. 03. 2004

国際調査報告の発送日

13. 4. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山田 正文

5R 3142

電話番号 03-3581-1101 内線 3565

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	JP 7-74011 A (住友特殊金属株式会社) 1995. 03. 17 段落【0016】-【0018】、【0027】 (ファミリーなし)	21-24, 30
Y	JP 2000-114017 A (株式会社東芝) 2000. 04. 21, 段落【0033】 (ファミリーなし)	27
Y	JP 1-175205 A (信越化学工業株式会社) 1989. 07. 11, 第3頁 & EP 0323125 A	27